



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**JOÃO HARLLEY MARTINS LUNA**

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CORANTE ACID BLACK 210  
PELO BIOCARVÃO ATIVADO DA SEMENTE DE GOIABA**

**RELATÓRIO DE ESTÁGIO SUPERVISIONADO**

**SÃO CRISTOVÃO  
2020**

# **ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CORANTE ACID BLACK 210 PELO BIOCARVÃO ATIVADO DA SEMENTE DE GOIABA**

Relatório de estágio supervisionado  
apresentado ao Departamento de  
Química, da Universidade Federal de  
Sergipe, para a obtenção do título de  
Bacharel em Química.

**Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dra. Lisiane dos Santos Freitas**

**Coorientador: Prof. Dr. José Jailton Marques**

**SÃO CRISTOVÃO  
2020**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

**ORIENTADOR:** Prof<sup>a</sup>. Dra. Lisiane dos Santos Freitas

---

**COORDINADOR:** Prof. Dr. José Jailton Marques

---

**1º MEMBRO TIT.:** Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria de Lara Palmeira de Macedo Arguelho

---

**2º MEMBRO TIT.:** Prof<sup>a</sup>. Dra. Patrícia Fernanda Andrade

**SÃO CRISTÓVÃO**

**2020**

## **AGRADECIMENTOS**

A minha mãe Jane, avó Agostinha, tia Rejane e tio Otoniel por não medirem esforços para tornarem possível a realização desse meu sonho.

A professora Dr<sup>a</sup>. Lisiane dos Santos Freitas por ter me acolhido em sua equipe e principalmente pelo apoio, paciência e orientação durante esses anos. Espero ser para os meus futuros alunos pelo menos 10% do que a senhora foi para mim.

Ao professor Dr. José Jailton Marques pela co-orientação e sugestões que foram dadas para o enriquecimento deste trabalho.

A Roberta Menezes por ter acreditado no meu potencial durante todos esses anos e por sempre lembrar que eu posso alcançar muito mais.

Aos meus amigos Grazielle Oliveira, Matheus Henrique e Emily Maria pelo companheirismo desde o início da graduação. Fico muito feliz em ver como se saímos depois de tantas dificuldades enfrentadas durante esses anos.

A minha amiga Ingrid Silva, que tive o prazer de conhecer durante a graduação. Juntos compartilhamos os medos e as alegrias que a vida universitária proporciona.

Ao professor Dr. Alberto Wisniewski Jr. e a Dra. Graziele da Costa Cunha pelos ensinamentos enquanto bolsista do Centro de Laboratórios de Química Multiusuário (CLQM). Espero ter retribuído a confiança.

Aos meus amigos que residem em Petrolina Ingrid Amorim, Vitória Maria, Bárbara Galvão, Yuri Xavier e Victor Gabriel que com suas palavras e gestos conseguiam transmitir a confiança e coragem que eu precisava para enfrentar os obstáculos diários.

Essa conquista é minha e de vocês.

## RESUMO

Com o passar dos anos houve um aumento do número de pesquisas que visam tratar efluentes industriais, uma vez que a legislação ambiental tem se aperfeiçoado e punido as empresas que fazem descartes irregulares de seus efluentes no ambiente. Os corantes têxteis têm como característica principal a resistência à degradação natural. A adsorção utilizando carvões derivados de resíduos agroindustriais tem se mostrado um meio viável do ponto de vista econômico e ambiental para remoção de substâncias orgânicas remanescentes em efluentes líquidos. Dessa forma, essa pesquisa teve a proposta de estudar a possibilidade de remoção do corante Acid Black 210 em escala laboratorial usando biocarvão ativado da semente de goiaba. Inicialmente, o biocarvão foi preparado utilizando o processo de pirólise, seguida de ativação química com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  na proporção 1:10 a 150 °C por 10 horas. O produto resultante apresentou 1,02% de umidade. A análise do ponto de carga zero, parâmetro que indica em que valor de pH a carga superficial se anula revelou o valor de 7,20. Através do espectro de FTIR foi possível constatar a presença de hidroxila e carbonilas que podem estar ligadas a oxigênio, hidrogênio ou a um radical que possa caracterizá-la como cetona. Da análise textural verificou-se que o material apresentou área superficial de 214,5  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , diâmetro de poros de 3,379 nm e volume de poros de 0,127  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ . Os ensaios cinéticos revelaram que após 40 minutos de contato entre o adsorvente e adsorbato a adsorção atingiu seu equilíbrio com eficiência máxima de remoção de 66,53%. Esses dados foram ajustados em três modelos cinéticos, sendo que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste com coeficiente de correlação de 0,916. O estudo das isotermas de adsorção mostraram que o modelo de Langmuir melhor se ajustou aos resultados, com capacidade máxima de adsorção de 0,060  $\text{mg}.\text{g}^{-1}$  e coeficiente de Langmuir de 1503,75  $\text{L}.\text{mg}^{-1}$ .

**Palavras-chave:** Adsorção, Biocarvão Ativado, Corantes Têxteis, Acid Black 210

## ABSTRACT

Over the years there has been an increase in the number of research aimed at treating industrial effluents, as environmental legislation has improved and punished companies that make irregular discharges of their effluents into the environment. This type of dye has the characteristic of resistance to natural degradation. Adsorption using coal derived from agroindustrial waste has been shown to be an economically and environmentally viable means to remove remaining organic substances in liquid effluents. Thus, this research had the proposal to study the possibility of removing the Acid Black 210 dye on a laboratory scale using activated carbon from the guava seed. Initially, the carbon was prepared using the pyrolysis process, followed by chemical activation with 1:10  $\text{H}_3\text{PO}_4$  at 150 °C for 10 hours. The resulting product had 1.02% of moisture. The analysis of the zero charge, a parameter that indicates at which pH value the surface charge nullifies the value of 7.20. Through the FTIR spectrum it was possible to verify the presence of hydroxyl and carbonyls that may be linked to oxygen, hydrogen or a radical that may characterize it as ketone. From the textural analysis it was found that the material presented surface area of 214.5  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , pore diameter was 3.379 nm and pore volume of 0.127  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ . Kinetic tests revealed that after 40 minutes of contact between adsorbent and adsorbate the adsorption reached its equilibrium with maximum removal efficiency of 66.53%. These data were adjusted in three kinetic models, and the pseudo-second order model presented the best fit with a correlation coefficient of 0.916. The study of adsorption isotherms showed that the Langmuir model best fit the results, with maximum adsorption capacity of 0.060  $\text{mg}.\text{g}^{-1}$  and Langmuir coefficient of 1503.75  $\text{L}.\text{mg}^{-1}$ .

**Keywords:** Adsorption, Activated Carbon, Textile Dyes, Acid Black 210.

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>EQUAÇÃO 1</b> – AJUSTE LINEAR DO MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM .....	17
<b>EQUAÇÃO 2</b> – AJUSTE LINEAR DO MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM .....	18
<b>EQUAÇÃO 3</b> – AJUSTE LINEAR DO MODELO CINÉTICO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA .....	19
<b>EQUAÇÃO 4</b> – EQUAÇÃO GERAL DO MODELO ISOTÉRMICO DE LANGMUIR .....	20
<b>EQUAÇÃO 5</b> – AJUSTE LINEAR DO MODELO ISOTÉRMICO DE LANGMUIR .....	20
<b>EQUAÇÃO 6</b> – DETERMINAÇÃO DO FATOR DE SEPARAÇÃO DE UMA ISOTERMA .....	21
<b>EQUAÇÃO 7</b> – EQUAÇÃO GERAL DO MODELO ISOTÉRMICO DE FREUNDLICH .....	21
<b>EQUAÇÃO 8</b> – AJUSTE LINEAR DO MODELO ISOTÉRMICO DE FREUNDLICH .....	22
<b>EQUAÇÃO 9</b> – DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE DE UM BIOCARVÃO ATIVADO .....	31
<b>EQUAÇÃO 10</b> – DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE CORANTE ADSORVIDO POR UNIDADE DE MASSA DE ADSORVENTE .....	33

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> – FATORES QUE AFETAM O PROCESSO DE ADSORÇÃO .....	13
<b>FIGURA 2</b> – CLASSIFICAÇÃO DOS POROS QUANTO A SUA FORMA .....	16
<b>FIGURA 3</b> – CLASSIFICAÇÃO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO EM FUNÇÃO DO SEU FORMATO .....	20
<b>FIGURA 4</b> – ESTRUTURA MOLECULAR DO CORANTE ACID BLACK .....	26
<b>FIGURA 5</b> – REATOR DE PIRÓLISE E SEU SISTEMA DE REFRIGERAÇÃO .....	29

<b>FIGURA 6</b> – PONTO DE CARGA ZERO DO BIOCARVÃO ATIVADO DA SEMENTE DE GOIABA .....	35
<b>FIGURA 7</b> – ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO BIOCARVÃO ATIVADO DA SEMENTE DE GOIABA .....	36
<b>FIGURA 8</b> – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO PARA O BIOCARVÃO ATIVADO DA SEMENTE DE GOIABA .....	37
<b>FIGURA 9</b> – MEV DA SUPERFÍCIE DO BIOCARVÃO ATIVADO DA SEMENTE DE GOIABA EM DIFERENTES AMPLIAÇÕES .....	39
<b>FIGURA 10</b> – CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO CORANTE ACID BLACK 210 PELO BIOCARVÃO ATIVADO DA SEMENTE DE GOIABA .....	40
<b>FIGURA 11</b> – AJUSTE LINEAR PARA O MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM APLICADO NA ADSORÇÃO DO CORANTE ACID BLACK 210 PELO BIOCARVÃO ATIVADO DA SEMENTE DE GOIABA .....	43
<b>FIGURA 12</b> – AJUSTE LINEAR PARA O MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM APLICADO NA ADSORÇÃO DO CORANTE ACID BLACK 210 PELO BIOCARVÃO ATIVADO DA SEMENTE DE GOIABA .....	43
<b>FIGURA 13</b> – AJUSTE LINEAR PARA O MODELO CINÉTICO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA APLICADO NA ADSORÇÃO DO CORANTE ACID BLACK 210 PELO BIOCARVÃO ATIVADO DA SEMENTE DE GOIABA .....	44
<b>FIGURA 14</b> – ISOTERMA DERIVADA DA ADSORÇÃO DO CORANTE ACID BLACK 210 PELO BIOCARVÃO ATIVADO DA SEMENTE DE GOIABA .....	46
<b>FIGURA 15</b> – AJUSTE LINEAR DA ADSORÇÃO DO CORANTE ACID BLACK 210 AO MODELO ISOTÉRMICO DE LANGMUIR .....	47
<b>FIGURA 16</b> – AJUSTE LINEAR DA ADSORÇÃO DO CORANTE ACID BLACK 210 AO MODELO ISOTÉRMICO DE FREUNDLICH .....	47
<b>FIGURA 17</b> – ESPECTRO DA SOLUÇÃO AQUOSA DO CORANTE ACID BLACK 210 EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH .....	61
<b>FIGURA 18</b> – CURVA ANALÍTICA PARA O CORANTE ACID BLACK 210 EM pH 3 .....	62
<b>FIGURA 19</b> – CURVA ANALÍTICA PARA O CORANTE ACID BLACK 210 EM pH 7 .....	63



<b>FIGURA 20 – CURVA ANALÍTICA PARA O CORANTE ACID BLACK 210 EM pH 10 .....</b>	<b>63</b>
---	-----------

## **LISTA DE QUADROS**

<b>QUADRO 1 – CLASSIFICAÇÃO DOS POROS QUANTO AO SEU TAMANHO .....</b>	<b>15</b>
<b>QUADRO 2 – CLASSIFICAÇÃO DA NATUREZA DE ADSORÇÃO .....</b>	<b>21</b>
<b>QUADRO 3 – CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES BASEADO NO GRUPO CROMÓFORO .....</b>	<b>23</b>
<b>QUADRO 4 – CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES BASEADO NA FIXAÇÃO À FIBRA .....</b>	<b>24</b>
<b>QUADRO 5 – RELAÇÃO ENTRE AS REGIÕES DE COMPRIMENTO DE ONDA, GRUPOS FUNCIONAIS E CLASSES DE COMPOSTOS .....</b>	<b>37</b>
<b>QUADRO 6 - COMPARAÇÃO ENTRE OS MODELOS ISOTÉRMICOS ENCONTRADOS NA ADSORÇÃO DO CORANTE ACID BLACK 210 POR DIFERENTES ADSORVENTES .....</b>	<b>49</b>

## **LISTA DE TABELAS**

<b>TABELA 1 – PROPRIEDADES DO CORANTE ACID BLACK 210 .....</b>	<b>27</b>
<b>TABELA 2 – CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DO BIOCARVÃO ATIVADO DA SEMENTE DE GOIABA .....</b>	<b>38</b>
<b>TABELA 3 – RELAÇÃO ENTRE A QUANTIDADE DE CORANTE ADSORVIDO COM O TEMPO DE CONTATO ENTRE O ADSORVENTE E ADSORBATO .....</b>	<b>41</b>
<b>TABELA 4 – VALORES REFERENTES AOS PARÂMETROS ESTUDADOS NOS MODELOS CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM, PSEUDO-SEGUNDA ORDEM E DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA .....</b>	<b>44</b>
<b>TABELA 5 – VALORES REFERENTES AOS PARÂMETROS ESTUDADOS NOS MODELOS ISOTÉRMICOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH .....</b>	<b>48</b>

**TABELA 6** – RESULTADOS OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ) DO BIOCARVÃO DA SEMENTE DE GOIABA ATIVADO .

..... 61

**TABELA 7** – RESULTADOS OBTIDOS PARA A CONSTRUÇÃO DAS CURVAS ANALÍTICAS EM DIFERENTES VALORES DE pH

..... 62

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>12</b>
1.1 Efluentes Industriais	12
1.2 Adsorção	12
1.3 Biocarvão Ativado	14
1.4 Propriedades Físicas dos Adsorventes	15
1.4.1 Porosidade	15
1.4.2 Potencial de Carga Zero (PCZ)	16
1.5 Cinética de Adsorção	17
1.5.1 Pseudo-primeira Ordem	17
1.5.2 Pseudo-segunda Ordem	18
1.5.3 Difusão Intrapartícula	19
1.6 Isotermas de Adsorção	19
1.6.1 Isoterma de Langmuir	20
1.6.2 Isoterma de Freundlich	21
1.7 Corantes	22
1.7.1 Classificação dos Corantes	23
1.7.2 Azo Corantes	25
1.7.3 Acid Black 210	26
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>27</b>
2.1 Objetivo Geral	27
2.2 Objetivos Específicos	28
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>28</b>
3.1 Amostragem e Pirólise	28
3.2 Ativação do Biocarvão	30
3.3 Caracterização do Biocarvão Ativado	30
3.3.1 Teste de Umidade	30
3.3.2 Ponto de Carga Zero (PCZ)	31
3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	31
3.3.4 Análise Textural	31
3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	32
3.4 Cinética de Adsorção	32
3.5 Isotermas de Adsorção	33

<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>34</b>
4.1 Caracterização do Biocarvão Ativado .....	34
4.1.1 Teste de Umidade .....	34
4.1.2 Ponto de Carga Zero (PCZ) .....	34
4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier .....	36
4.1.4 Análise Textural .....	37
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	39
4.2 Cinética de Adsorção .....	40
4.3 Isotermas de Adsorção .....	46
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>50</b>
<b>6 PERSPECTIVAS DO TRABALHO .....</b>	<b>51</b>
<b>7 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>52</b>
<b>8 APÊNDICES .....</b>	<b>61</b>

## **1 INTRODUÇÃO**

### **1.1 Efluentes Industriais**

A resolução Nº 357/05 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA estabelece que o termo efluente pode ser caracterizado como os despejos líquidos oriundos de diferentes atividades ou processos. Já o artigo 21 dessa mesma resolução determina as condições para que esses efluentes possam ser lançados em esgotos sanitários, dentre os quais podem se destacar: o pH entre 5 e 9; a temperatura inferior a 40 °C; concentração máxima de substâncias solúveis em hexano de 100 mg.L<sup>-1</sup>; ausência de materiais flutuantes e demanda química de oxigênio (DQO) máxima de 120 mg.L<sup>-1</sup>;

Para se adequar a essa legislação as grandes empresas tiveram que buscar alternativas para a caracterização dos seus efluentes, assim como para fazer o tratamento adequado de seus rejeitos evitando a poluição das águas superficiais. Os processos de tratamento de efluentes mais conhecidos são: gradeamento, sedimentação, filtração, flotação, cloração, ozonização, troca iônica, biodegradação, coagulação-floculação, precipitação química, osmose reversa, eletrodialise e adsorção por carvão ativado (CIMM, 2019).

### **1.2 Adsorção**

Adsorção é um processo baseado na transferência de uma ou mais substâncias (adsorbato) presentes em uma fase fluida para a superfície de um sólido (adsorvente). Esse deslocamento ocorre devido à difusão ou convecção na fase fluida e a presença de forças atrativas (van der Waals) na superfície do sólido que acabam atraindo as moléculas existentes na fase fluida (DABROWSKI, 2001).

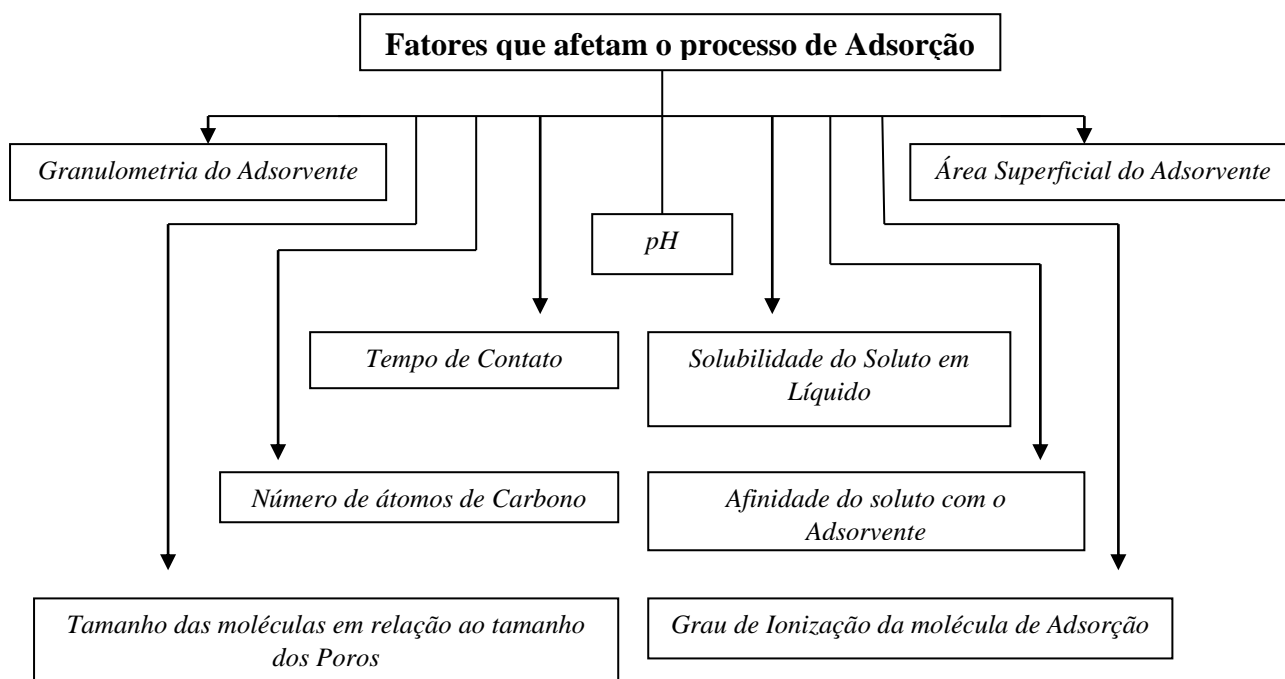
As primeiras evidências de adsorção foram relatadas em 1773 e 1777, respectivamente, por Scheele e Fontana ao realizarem experimentos de adsorção de gases em carvão e argila. Com o passar dos anos a técnica foi se modernizando e o conceito mais atual é baseado nas observações de Kayser,

que postulou que a característica do processo de adsorção é o acúmulo de material na superfície e não a penetração intramolecular (DO, 1998).

Existem dois tipos de adsorção: física (fisissorção) e química (quimissorção). A fisissorção ocorre quando a interação entre as moléculas da solução aquosa e a superfície do sólido são maiores do que a força existente entre as próprias moléculas da solução aquosa. A consequência disso é a formação de ligações de baixa energia e reversíveis (RUTHVEN, 1984). Por outro lado na quimissorção ocorre transferência de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato gerando ligações com alta energia e irreversíveis (MEZZARI, 2002).

Alguns fatores podem influenciar o processo de adsorção, conforme segue:

Figura 1: Fatores que afetam o processo de adsorção



FONTE: EL-NAAS; ALHAIJA, 2013.

Os adsorventes são materiais que possuem a capacidade de reter em sua superfície determinadas substâncias (HARO, 2013). Quando se quer adsorventes com características específicas e alta seletividade é feita sua produção de modo sintético, porém, é possível usar materiais em sua forma

natural. Os sólidos mais usados no processo de adsorção são carvão ativado, zeólita, alumina e sílica gel.

### 1.3 Biocarvão Ativado

O carvão ativado é o material adsorvente mais utilizado devido à sua grande área superficial e volume de poros (DO, 1998). É constituído de uma estrutura amorfa e sua natureza química permite que o carvão *in natura* possa ser ativado rapidamente por diversas técnicas de transformação química.

Materiais alternativos como cascas de coco, madeira, sementes de frutas dentre outros podem ser eficientes no processo de adsorção. A preparação do biocarvão ativado é dividida em duas fases:

#### a. Pirólise ou Carbonização do Material

O processo de pirólise é baseado na degradação térmica de materiais na ausência de ar ou numa atmosfera livre de oxigênio (HWANG, 2007), onde a biomassa é aquecida a temperaturas que variam de 400 a 1000 °C (PEDROZA, 2010). Segundo Lima (1995) o produto gerado a partir desse processo pode ser dividido em três classes: biogás ( $H_2$ ,  $CH_4$  e  $CO$ ), bio-óleo (hidrocarbonetos, alcoóis e ácidos orgânicos de elevada densidade e baixo teor de enxofre) e biocarvão (carbono quase puro e outros materiais inertes), também conhecido como *biochar*.

#### b. Ativação Química, Física ou Química-Física

A preparação do adsorvente é realizada pelo processo de ativação. Esse procedimento visa o aumento da área superficial do material adsorvente e a liberação de sítios ativos presentes no material sólido. A ativação química utiliza ácidos ( $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ) ou hidróxidos de metais alcalinos que podem aumentar o tamanho dos poros por degradação ou desidratação. Dentre suas vantagens destacam-se o alto rendimento do produto final e o baixo custo. Na ativação física utiliza-se  $CO_2$  ou vapor de água, em elevadas temperaturas

para o aumento da área superficial (ODY, 2014). A junção dos dois métodos recebe o nome de ativação química-física.

A eficiência de um processo de adsorção usando carvão ativado não pode ser definida usando somente a área superficial do material, pois carvões que possuem áreas iguais, mas que foram ativadas de modos diferentes, podem possuir capacidades de adsorção diferentes, devido aos sítios ativos na sua superfície (LÁSZLO, 2005).

## 1.4 Propriedades Físicas dos Adsorventes

### 1.4.1 Porosidade

A porosidade é considerada uma das propriedades mais importantes para determinar a capacidade adsorptiva de um sólido, uma vez que está diretamente relacionada à área superficial do material. Os poros podem ser definidos como os espaços originados a partir de camadas irregulares de carbono presentes em carvões ativados (LIMA, 2014).

A IUPAC utiliza a classificação proposta em 1979 por Dubinin para diferenciar os poros em relação ao seu tamanho. Essas informações podem ser vistas no Quadro 1:

Quadro 1: Classificação dos poros quanto ao seu Tamanho

<b>Classificação</b>	<b>Diâmetro dos Poros</b>
Microporos	Menor que 2 nm
Mesoporos	Entre 2 e 50 nm
Macroporos	Acima de 50 nm

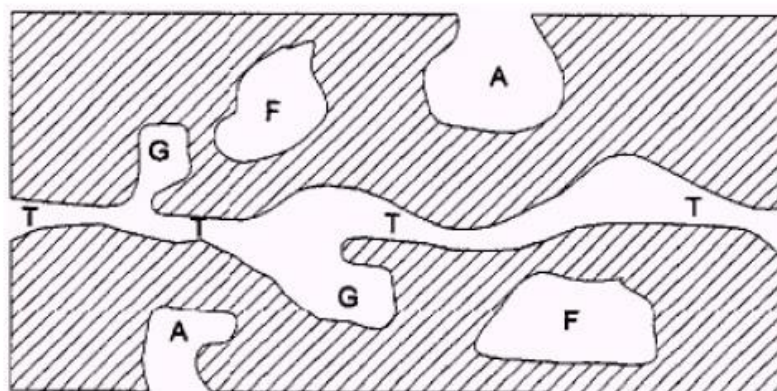
FONTE: DUBININ, 1979.

Os poros também podem ser classificados pela sua forma. Quando há vazios nos sólidos adsorventes, eles podem ser chamados de poros abertos, se houver um caminho que o ligue para a estrutura externa, ou poros fechados, se for apenas um vazio isolado. Quando o poro permite o fluxo de um líquido ele é



denominado poro de transporte e poro tipo gaiola quando apresentar curvas que não contribuam para o transporte (*deadend*). A figura, a seguir, mostra uma representação desse tipo de classificação.

Figura 2: Classificação dos poros quanto a sua forma: (A) Poro Aberto, (F) Poro Fechado, (G) Poro tipo Gaiola, (T) Poro de Transporte.



FONTE: CLAUDINO, 2003.

Aplicando-se o método do BJH (Barret, Joyner e Halenda), é possível obter o volume dos poros. O modelo foi desenvolvido em 1938 e teve como base a condensação capilar. Sua premissa principal é de que existe uma camada adsorvida na parede do poro preenchido com o adsorbato condensado e esvaziado. Além disso, a espessura da camada é estimada com base na temperatura e na função pressão relativa.

#### 1.4.2 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O Ponto de carga zero é um parâmetro que estabelece o valor de pH de uma determinada amostra com a carga superficial nula, ou seja, quando o número de cargas negativas é igual ao de cargas positivas. O conhecimento do PCZ permite observar como funciona o processo de ionização de grupos funcionais e sua interação com espécies metálicas em solução. Quando o pH da solução é inferior ao PCZ do material adsorvente sua superfície possuirá carga positiva, na situação onde o pH da solução é superior ao PCZ do material adsorvente sua superfície possuirá carga negativa. (FIOL; VILLAESCUSA, 2009).

Para que ocorra uma maior eficiência no processo de adsorção as cargas do adsorvente e analito devem ser opostas, evitando-se uma repulsão eletrostática entre ambos (TOLEDO et al., 2005).

Para avaliar o potencial de carga zero, pode-se utilizar diversos métodos, dentre os quais: a titulação potenciométrica das massas, a titulação das massas e técnica de imersão (FIOL; VILLAESCUSA, 2009 & TABAK et al., 2010).

### 1.5 Cinética de Adsorção

Outro passo importante no objetivo de comprovar a eficácia do processo adsorativo é caracterizar a cinética de adsorção, que irá possibilitar obter informações relacionadas à velocidade e à produtividade das etapas (ANNADURAI et al., 2008). Para isso são criados modelos representados por expressões matemáticas que devem ser avaliadas quanto ao ajuste aos dados experimentais (HO; MCKAY, 1999).

O estudo da cinética permite, por exemplo, saber o tempo necessário para remover o agente poluidor até certo nível de concentração, a velocidade de adsorção e a quantidade adsorvida (AZIZIAN, 2004). Com o passar dos anos diversos modelos cinéticos foram surgindo, sendo que os principais são apresentados a seguir:

#### 1.5.1 Pseudo-primeira Ordem

Desenvolvido por Lagergren em 1898, tem sido usado para demonstrar a adsorção de poluentes presentes em efluentes de diversos setores industriais. É representado em sua forma linear através da equação:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \text{ (Equação 1)}$$

Onde:

$K_1$ : Constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

$q_e$ : Quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_t$ : Quantidade de adsorbato adsorvido na superfície no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$t$ : Tempo de reação (min).

A constante de velocidade  $K_1$  pode ser encontrada a partir da inclinação da reta na representação gráfica  $\log (q_e - q_t)$  em função de  $t$  (AHMED; DHEDANB, 2012 & BACCAR et al., 2013).

### 1.5.2 Pseudo-segunda Ordem

Relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo. É amplamente utilizada na adsorção de íons metálicos e corantes de soluções aquosas (QIU et al., 2009). Matematicamente, sua representação linear é a seguinte:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2(q_e^2)} + \frac{1}{q_e} t \text{ (Equação 2)}$$

Onde:

$k_2$ : Constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ );

$q_e$ : Quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$q_t$ : Quantidade de adsorbato adsorvido pela superfície no tempo  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$t$ : Tempo de reação (min).

A constante de velocidade  $K_2$  pode ser encontrada a partir da inclinação da reta na representação gráfica  $(t / q_t)$  em função de  $t$  (AHMED; DHEDANB, 2012 e BACCAR et al, 2013). Se o modelo cinético de pseudo-segunda ordem for aplicável, o gráfico deve apresentar um coeficiente de correlação próximo a 1.

### 1.5.3 Difusão Intrapartícula

Desenvolvido por Weber e Morris em 1963, é derivada da lei de Fick e afirma que essa difusão é o fator determinante da velocidade de adsorção (ANNADURAI; JUANG; LEE, 2002). Adsorventes que possuem estruturas altamente porosas, grande área de superfície e estrutura interna bem desenvolvida apresentam difusão intrapartícula (HO; MCKAY, 1999). A equação matemática a seguir representa esse modelo:

$$q_t = k_{dif} t^{0,5} + C \text{ (Equação 3)}$$

Onde:

$q_t$ : Quantidade de adsorbato adsorvido pela superfície no tempo  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$K_{dif}$ : Coeficiente de difusão intrapartícula ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$ )

$C$ : Constante relacionada com resistência à difusão ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$t$ : Tempo de reação (min)

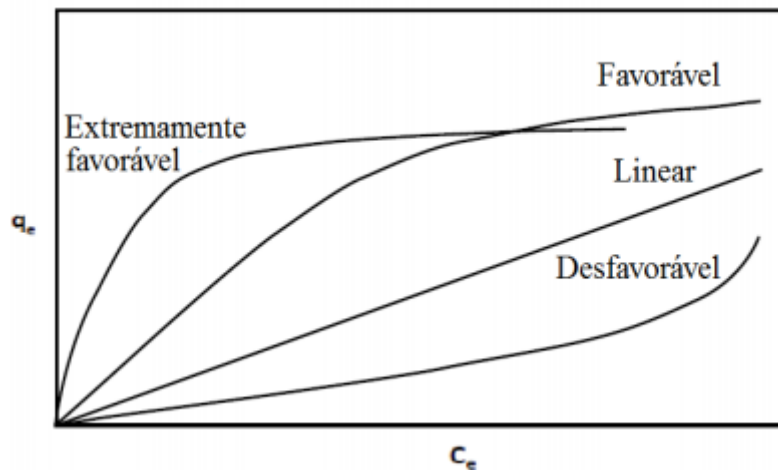
O valor de  $C$  pode ser encontrado a partir do coeficiente linear do gráfico de  $q_t$  em função de  $t^{0,5}$ .

### 1.6 Isotermas de Adsorção

As isotermas são um passo indispensável para a obtenção de dados para o processo de adsorção. Quando adsorbato e adsorvente são colocados em contato as moléculas ou íons tendem a sair do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração do soluto na fase líquida se mantenha constante. Uma isoterma pode ser definida como a curva resultante do gráfico entre a quantidade de massa adsorvida em função da concentração final da solução aquosa (NASCIMENTO et al., 2014).

A Figura 3 apresenta as formas de isotermas mais comuns e seus respectivos tipos.

Figura 3: Classificação da isoterma de adsorção em função de seu formato



FONTE: NASCIMENTO et al., 2014.

Alguns pesquisadores formularam equações matemáticas para ajustar os dados experimentais do gráfico  $q_e$  em função de  $C_e$ . Os mais utilizados são as equações propostas por Langmuir e Freundlich, devido à utilização de apenas dois parâmetros.

#### 1.6.1 Isotherma de Langmuir

Esse tipo de isoterma é baseado em alguns pressupostos (LANGMUIR, 1918):

- No adsorvente existe um número definido de sítios;
- Os sítios possuem energias equivalentes;
- Não ocorre interação entre as moléculas adsorvidas;
- Cada sítio comporta apenas uma molécula adsorvida.

A equação da isoterma de Langmuir é expressa como:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \text{ (Equação 4)}$$

Transformando em uma expressão de forma linear temos:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max} C_e} \text{ (Equação 5)}$$

Onde:

$q_e$ : Quantidade de massa adsorvida por grama de adsorvente, no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$q_{max}$ : Capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$K_L$ : Constante de interação adsorbato/adsorvente ( $\text{L.mg}^{-1}$ );

$C_e$ : Concentração do adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

É possível determinar o valor do fator de separação  $R_L$  para encontrar a natureza de adsorção da isoterma. A equação matemática utilizada é a seguinte:

$$R_L = \frac{1}{1+k_L+C_o} \text{ (Equação 6)}$$

Onde:

$k_L$ : Constante de interação adsorbato/adsorvente ( $\text{L.mg}^{-1}$ )

$C_o$ : Concentração inicial do adsorbato na solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

Quadro 2: Classificação da natureza de adsorção

Fator de Separação ( $R_L$ )	Processo de Adsorção
$>1$	Desfavorável
$=1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável

FONTE: LESSA, 2012.

### 1.6.2 Isoterma de Freundlich

Utilizado para superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada, a equação da isoterma de Freundlich é expressa como (FREUNDLICH, 1906):

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \text{ (Equação 7)}$$

Na forma linear tem-se:

$$\log(q_e) = \log(k_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \text{ (Equação 8)}$$

Onde:

$q_e$ : Quantidade de soluto adsorvido ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$k_f$ : Constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg}^{1-(1/n)}.\text{g}^{-1}.\text{L}^{1/n}$ );

$C_e$ : Concentração do adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$1/n$ : Constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

Para que ocorra uma adsorção favorável é necessário que o valor da constante de Freundlich fique entre 1 e 10 (NASCIMENTO et al., 2014).

## 1.7 Corantes

Os corantes são substâncias que quando adicionadas a outras se fixam em escala molecular, podendo ou não alterar a sua coloração. Uma de suas características é absorver luz visível, ou seja, nos comprimentos de onda de 400 a 700 nm (PEREIRA; ALVES, 2012). Dados da literatura afirmam que o primeiro corante natural conhecido foi o Carbon Black (Negro-de-Fumo), ele era utilizado pelos povos da pré-história em pinturas rupestres (ABIQUIM, 2006).

Os corantes são divididos em orgânicos e inorgânicos, e esses grupos são subdivididos em naturais e sintéticos (ZOLLINGER, 1991). Com o intenso aumento da demanda desses produtos pelas indústrias nas últimas décadas, houve a necessidade de investimento na criação de corantes mais baratos, com propriedades estabelecidas e com grande opção de cores. Assim, corantes que podiam ser encontrados de forma natural começaram a ser desenvolvidos sinteticamente (O'NEILL et al., 1999).

Segundo o Coulor Index (CI), catálogo usado para classificação internacional dos corantes, criado pela Sociedade de Corantes e Colorações, fundada em 1924, existe mais de oito mil corantes orgânicos sintéticos.

Anualmente, são produzidos cerca de 1,2 milhões de toneladas de uma enorme variedade de corantes no mundo que podem ser associados à indústria têxtil, de papel, plásticos e cosméticos (TUNÇ et al., 2012).

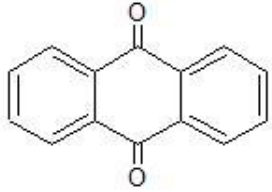
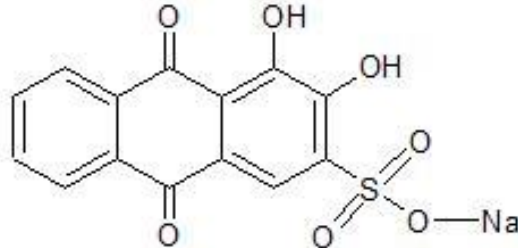
### 1.7.1 Classificação dos Corantes

Os corantes são classificados com base em sua estrutura química ou no processo pelo qual ele é fixado a fibra (ABRAHART, 1977).

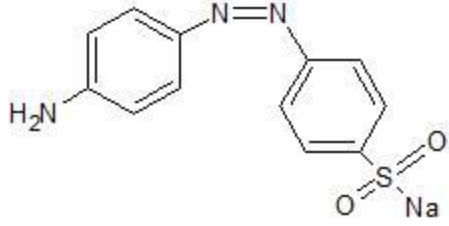
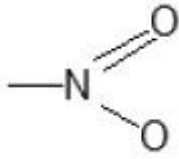
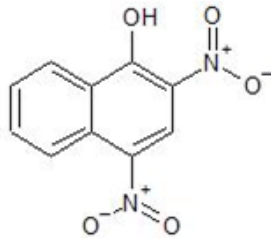
Quanto à classificação pela estrutura química, a molécula de um corante se divide em duas partes: um grupo cromóforo, conhecido como antraquinona, azo, nitro etc., que é responsável pela cor e consequentemente absorção na região do visível e grupo auxócromo que altera o comprimento de onda absorvido pelo grupo cromóforo (CORREIA et al., 1994 & MARTINS et al., 2015).

Os cromóforos mais encontrados são os grupos  $-C=C-$ ,  $-C=N-$ ,  $-C=O-$ ,  $-N=N-$ ,  $-NO_2$  e  $-NO$ . Os auxócromos mais frequentes são os grupos  $-NH_2$ ,  $-NR_2$ ,  $-NHR$ ,  $-COOH$ ,  $-SO_3 H$ ,  $-OH$  e  $-OCH_3$ . O Quadro 3 mostra a classificação dos corantes de acordo com o grupo cromóforo.

Quadro 3: Classificação dos corantes baseado no grupo Cromóforo

Classe	Cromóforo	Exemplo de Estrutura Molecular
Antraquinona		



Azo	$\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$	
Nitro		

FONTE: AUTOR, 2020.

O Quadro 4 apresenta a classificação dos corantes baseado na fixação à fibra:

Quadro 4: Classificação dos corantes baseado na fixação à Fibra

Classificação	Característica	Aplicação
Ácido	Aniônico. Altamente Solúvel	Fibras protéicas e poliamidas
Básico	Catiônico. Altamente solúvel	Fibras acrílicas
Cuba	Coloidal após reação com a fibra. Insolúvel	Fibras celulósicas
Direto	Aniônico. Altamente solúvel	Fibras celulósicas e viscose
Disperso	Dispersão coloidal. Pouco solúvel	Fibras sintéticas como: poliéster e nylon
Enxofre	Coloidal após reação com a fibra. Insolúvel	Fibras celulósicas
Pré-metálico	Aniônico. Baixa solubilidade	Fibras protéicas e poliamidas

FONTE: CARDOSO, 2012.

### 1.7.2 Azo Corantes

De acordo com a literatura os primeiros azos corantes surgiram na Europa em meados do século XIX (BAFANA et al., 2011) através do cientista londrino Willian Henry Perkin, que sintetizou um pigmento roxo enquanto trabalhava com substâncias derivadas do alcatrão denominadas anilinas (MORRIS, 1992).

Foi em 1858 que o alemão Peter Griess conseguiu descrever a reação de diazotização, explicando como o íon diazônio se acoplava ao anel aromático para formar uma ligação dupla entre nitrogênios (BAFANA, 2011). Isso permitiu que diversos corantes azos fossem sintetizados, aumentando o acervo de corantes descobertos (AL-RUBAIE, 2012).

Os corantes do tipo azo possuem como característica a presença de uma ligação dupla entre nitrogênios, ligado a um carbono de hibridização  $sp^2$ . Na maioria dos casos esse carbono pertence a um anel benzênico ou naftalênico, porém, é possível encontrá-lo ligado a um grupo heterocíclico aromático (ZOLLINGER, 1991).

Quando a estrutura possui um, dois ou três ligações azo elas podem ser classificadas como monoazo, diazo ou triazo, respectivamente (ABRAHART, 1968). Além disso, quando o corante possui uma propriedade aniônica, ele é definido como ácido, e quando a propriedade é catiônica ele é definido como básico (BURKINSHAW, 2015).

Os corantes ácidos podem ser facilmente identificados devido à presença de um ou mais grupos sulfônicos, o que provocam sua solubilidade em água (IARC, 2010).

Dentre as principais vantagens do uso desse tipo de corante podem se destacar:

- Pode ser fabricado com a característica de um brilho intenso, o que não se verifica em outros compostos;

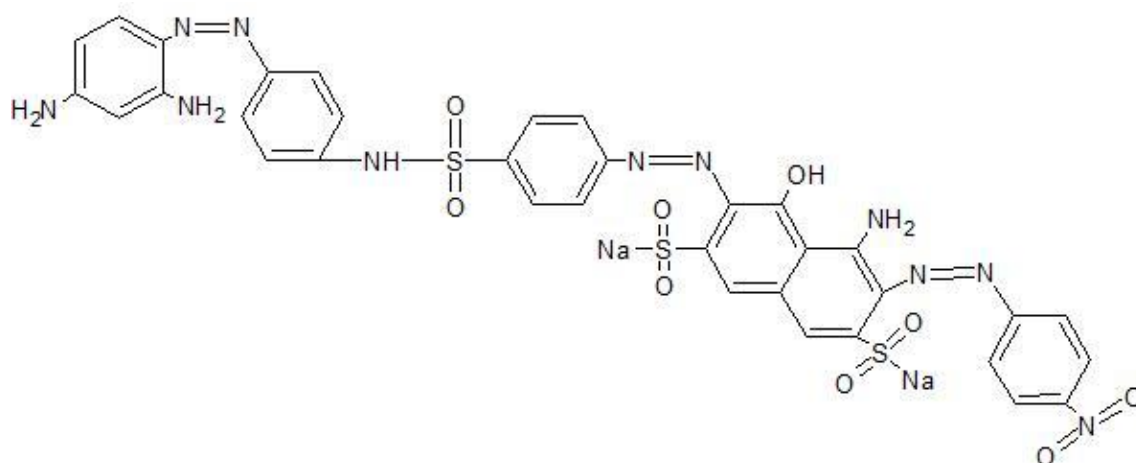
- Os materiais podem ser fixados à fibra de inúmeras formas, não sendo necessários maquinários especiais, tornando sua produção mais barata.

Dados mais recentes mostram que a produção de corantes azo ultrapassa mais de um milhão de toneladas por ano (ELBANNA et al., 2017), representando mais de 60% da produção mundial de corantes (ZOLLINGER, 1991).

### 1.7.3 Acid Black 210

O Acid Black 210 (AB-210) é um corante sintético do grupo azo utilizado para tingimento de couro, lã, seda e fibra de poliamida (ZAHIRM et al., 2010). Representa de 80 a 90% de todo corante preto usado na indústria. Possui em sua estrutura (Figura 4) grupo sulfônico e amina, além disso, é constituído de três nitrogênios interligados por uma dupla ligação classificando-o como triazo. O corante Acid Black 210 tem suas principais características apresentadas na tabela 1.

Figura 4: Estrutura Molecular do corante Acid Black 210



FONTE: CESILA, 2015.

Tabela 1: Propriedades do corante Acid Black 210

<b>Nome IUPAC</b>	Ácido Disódio-6-hidróxi-5[(4-sulfofenil)azo]-2-naftalenosulfonato
<b>Fórmula</b>	$C_{34}H_{25}Na_2N_{11}O_{11}S_3$
<b>Massa Molecular</b>	905,18 g.mol <sup>-1</sup>
<b>pH</b>	8,5 - 9,5
<b>Classe</b>	Triazo
<b>Estado Físico</b>	Sólido
<b>Densidade Relativa</b>	1,3 – 1,4
<b>Constante de Acidez (K<sub>a</sub>)</b>	7,62

FONTE: AUTOR, 2020.

Projetado para ser altamente estável quimicamente e fotoliticamente apresenta ponto de fusão de 300 °C, dificultando sua evaporação de modo natural e provocando um acúmulo do corante no meio ambiente. É solúvel em água e, mesmo em concentrações menores que 1 mg.L<sup>-1</sup>, tende a mudar a coloração do corpo receptor. Como consequência acontece a redução da transparência da água e diminuição de espécies vegetais que são necessárias para o equilíbrio do ecossistema (SHAH, 2014). Apesar de não ser considerado cancerígeno, pode causar irritação alérgica aos olhos na forma de pó (SOPHIED, 2004). Também, é possível desenvolver edemas no rosto, garganta, pescoço e provocar dificuldade respiratória quando consumido (SHAH, 2014).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Estudar o potencial da utilização do biocarvão produzido pela pirólise da semente de goiaba (*Psidium guajava* L.) como adsorvente do corante Acid Black 210 em meio aquoso.

## 2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a eficiência de adsorção do biocarvão ativado da semente de goiaba para a remoção do corante Acid Black 210 em sistema aquoso, em batelada;
- Estudar a cinética de adsorção do corante Acid Black 210 aplicando os resultados experimentais nos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula;
- Obter um modelo de isoterma ajustável aos dados experimentais dentre os mais comumente citados na literatura;

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta parte do trabalho, serão apresentadas as metodologias utilizadas na parte experimental, que está subdividido em cinco partes: amostragem e pirólise, ativação do biocarvão, caracterização do biocarvão ativado, cinética de adsorção e isothermas de adsorção.

### 3.1 AMOSTRAGEM E PIRÓLISE

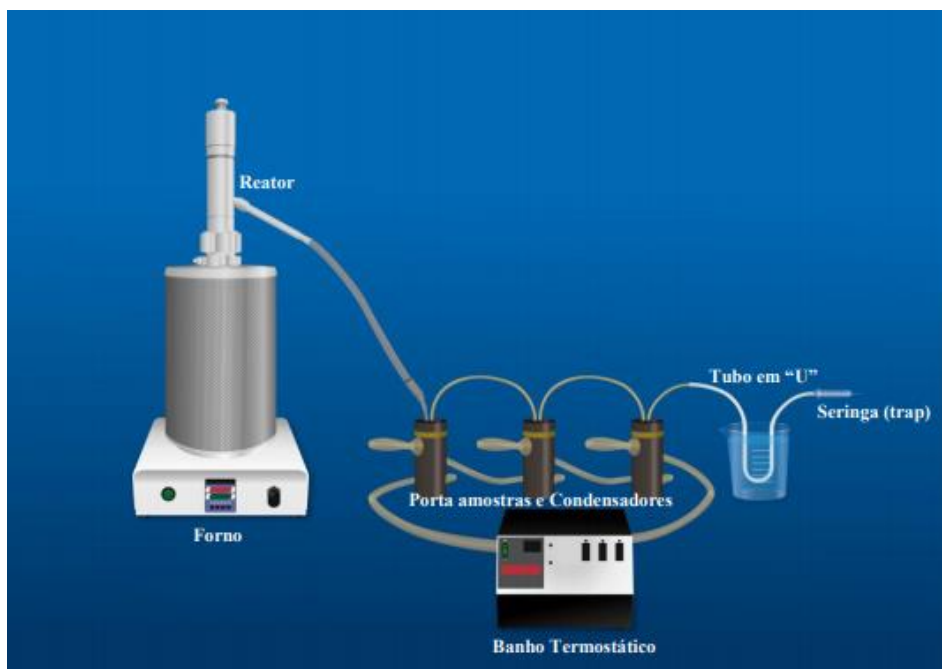
O biocarvão usado neste trabalho foi cedido pelo laboratório de análises cromatográficas (LAC) localizado na Universidade Federal de Sergipe. Ele é resultado do processo de pirólise da semente de goiaba de coloração vermelha (*Psidium guajava* L.).

O sistema de pirólise é constituído por um forno tubular em aço inoxidável, com pintura epóxi e revestimento térmico com massa refratária, aquecido eletricamente por resistência de Kanthal, suportando temperatura máxima de até 1050 °C. O sistema possui um controlador de temperatura micro processado da marca Therma, modelo TH 90DP, potência de 1,7 kW, voltagem 220 V. O reator de aço inoxidável, com rosca concêntrica, resistente a altas temperaturas ( $\pm 1200$  °C) com diâmetro interno de 5,3 cm, diâmetro externo de

6,6 cm e comprimento de 30 cm, possui uma entrada superior por onde é adicionada a biomassa, uma entrada lateral por onde é injetado  $N_2$  (gás de arraste) e uma saída por onde são retirados os produtos gasosos da pirólise. A saída dos vapores é conectada através de tubos de silicone a uma tubulação metálica mantida em um banho de gelo e a frascos coletores encamisados para a coleta dos vapores, sendo estes mantidos sob refrigeração pela circulação de água/etilenoglicol, a aproximadamente  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O banho termostático usado para refrigeração dos frascos coletores é da marca Microquímica Equipamentos LTDA., modelo MQBTC99-20.

As pirólises foram realizadas a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  e vazão de gás nitrogênio de  $5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Estas condições foram escolhidas com base no estudo de análise termogravimétrica da biomassa. A massa de amostra utilizada foi de  $(20 \pm 0,01)\text{ g}$ . As amostras foram introduzidas no reator pré-aquecido, nele permanecendo por 60 minutos a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A figura 5 mostra o sistema completo de pirólise empregado neste trabalho.

Figura 5: Reator de Pirólise e seu sistema de Refrigeração



FONTE: NASCIMENTO, 2016.

### 3.2 ATIVAÇÃO DO BIOCARVÃO

O biocarvão resultante da pirólise, sem ativação química, foi classificado com o auxílio de um sistema de peneiras granulométricas, tendo sido selecionada a fração com tamanho médio de partícula de 100 mesh (0,149 mm). Com a granulometria definida, o adsorvente foi ativado quimicamente seguindo o procedimento realizado por Beakou et al. (2017) com adaptações. O processo consistiu na adição de 20 g de adsorvente a um béquer contendo 200 mL de uma solução de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) a 28% (v/v), sob aquecimento a 150 °C, por 10 horas. A quantidade de ácido foi definida utilizando a proporção 1:10 (massa do carvão a ser ativado/volume de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Após esse período, o carvão foi filtrado e colocado em 500 mL de uma solução de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) ( $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) durante 48 horas. Para finalizar esse processo o adsorvente foi lavado diversas vezes com água destilada com a finalidade de neutralizar seu pH (faixa entre 6 a 8), finalizando com a secagem em estufa a 140 °C, por uma hora.

Para avaliar se ocorreram alterações bruscas na neutralidade do sólido, durante dois dias consecutivos 0,1 g do biocarvão foi adicionado a 10 mL de água destilada e o pH do seu meio verificado.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO ATIVADO

#### 3.3.1 TESTE DE UMIDADE

Aproximadamente três gramas de biocarvão ativado da semente de goiaba foram colocados em uma estufa sem circulação de ar (105 °C) por 24 horas, em triplicata. Após esse tempo foi realizada a pesagem da massa resultante. O teor de umidade é definido como a massa de água presente na biomassa, e pode ser verificado na base úmida ou na base seca. Seu valor percentual é encontrado pela diferença entre os pesos da amostra antes e depois de ser submetido ao processo de secagem (VIEIRA, 2012 & SANTOS, 2014).

$$Umd = \left[ \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \right] \times 100 \text{ (Equação 9)}$$

Onde:

$m_1$ : massa do carvão base úmida (g);

$m_2$ : massa do carvão base seca (g).

### 3.3.2 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

O ponto de carga zero foi determinado a partir da técnica de imersão. Misturou-se 20 mg de adsorvente com 20 mL de uma solução aquosa de NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em valores de pH variando de 1 a 14. Tais condições foram obtidas ajustando-se o meio com solução de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> ou HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

Após 24 horas em repouso, à temperatura ambiente, o pH final foi medido com o auxílio de um pHmetro de bancada. Logo após, foi construído um gráfico de pH inicial em função do pH final onde se observou a faixa onde o pH se manteve constante. O PCZ consiste na média aritmética dos valores de pH final dessa região.

### 3.3.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr no equipamento VARIAN 640-IR do laboratório LCNT - NUPEG - UFS, nas seguintes condições: intervalo de varredura de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, resolução 2 cm<sup>-1</sup>, 64 scans.

### 3.3.4 ANÁLISE TEXTURAL

A área superficial do biocarvão ativado da semente de goiaba foi encontrada pela técnica de BET (Brunauer, Emmett e Teller) - multipontos, com o auxílio de um aparelho volumétrico para nitrogênio líquido, a -196 °C. As isotermas de



adsorção foram determinadas para se obter o tamanho dos poros a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ponto de ebulição do nitrogênio líquido), usando o método BJH (Barret, Joyner e Halenda).

Inicialmente, foi realizada a degaseificação da amostra a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , durante 1 hora, em atmosfera de nitrogênio, para se eliminar a umidade do ambiente absorvida pelo material. Logo após, o adsorvente foi submetido à temperatura de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob vácuo, atingindo uma pressão de  $10^{-4}\text{ Pa}$ . Um analisador de adsorção da marca Quantachrome Instruments, modelo Nova 1200, foi utilizado em todo esse processo.

### 3.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia sólida do biocarvão ativado da semente de goiaba foi visualizada através da análise de MEV, utilizando um microscópio eletrônico de bancada da marca HITACHI modelo TM 3000, com tensão entre 5,0 e 15,0 kV e ampliações das imagens variando de 50 a 10.000 vezes. Para melhor visualização as amostras foram metalizadas com prata.

## 3.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os ensaios cinéticos foram realizados utilizando-se 0,5 g do adsorvente imerso em 50 mL de uma solução do corante AB-210 com concentração de  $30\text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=4$  e colocados sob agitação de 300 rpm, à temperatura de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Em tempos pré-determinados (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 100 e 120 min) foram retiradas alíquotas e filtradas com o auxílio de uma centrífuga, para serem analisadas em um espectrofotômetro, na região do UV/Vis.

Utilizando as curvas analíticas foram determinadas as concentrações resultantes do corante nas faixas de tempo estabelecidas, para que com o uso da equação 10, fosse possível obter a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} \times V \text{ (Equação 10)}$$

Onde:

$C_o$ : Concentração inicial do corante na solução (mg.L<sup>-1</sup>)

$C_e$ : Concentração do corante na solução em equilíbrio (mg.L<sup>-1</sup>)

$m$ : Massa do adsorvente (g)

$V$ : Volume da solução (L)

Para o ajuste dos modelos cinéticos foram empregados os modelos de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula representados pelas equações 1, 2, 3 já apresentadas.

### 3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção foram determinadas ao colocar em contato 50 mL de soluções do corante Acid Black 210 nas concentrações 10, 20, 30, 40, 50 e 100 mg.L<sup>-1</sup> com 0,5 g de adsorvente, por 40 minutos. Após esse tempo era recolhida uma alíquota da mistura, a qual era filtrada com o auxílio de uma centrífuga e o líquido sobrenadante era analisado em um espectrofotômetro na região do UV/Vis quanto ao teor de corante. Com o auxílio da equação 10 foram determinadas as respectivas massas de corante adsorvidas por unidade de massa de adsorvente e os dados foram testados usando-se os modelos de Langmuir e Freundlich.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO ATIVADO

#### 4.1.1 TEOR DE UMIDADE

O biocarvão ativado da semente de goiaba apresentou um teor de umidade de  $(1,02 \pm 0,05)\%$ . Esse baixo valor encontrado é devido ao processo de ativação que consistiu em submeter o material sólido a uma secagem. Esse resultado é menor do que o encontrado por Al-Balushi (2017) que ao ativar biocarvão de semente de tamareira com  $H_3PO_4$  verificou um teor de 7,99%.

A maioria dos carvões ativados são constituídos por grupos funcionais polares em sua superfície, fazendo dele um sítio ativo para adsorção de água. A consequência disso é que quando o adsorvente é colocado em contato com o adsorbato os poros já tendem a estar preenchidos, diminuindo a eficiência do processo de adsorção. Por isso, quanto menor o teor de umidade do material maiores quantidades de moléculas são adsorvidas (ZHOU et al., 2001).

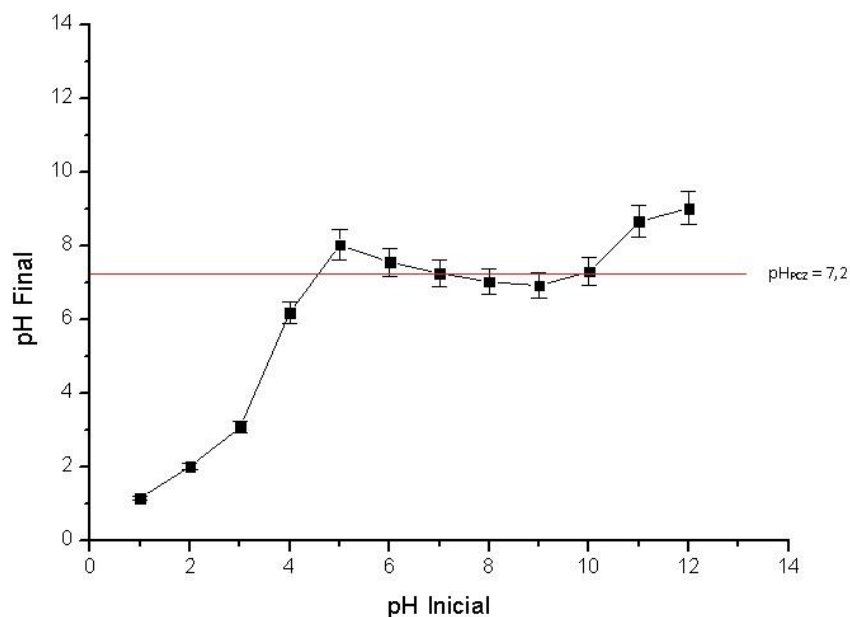
Silva (2009) afirmou que carvões ativados comerciais são fabricados para apresentar um teor de umidade máximo de 10% e seu armazenamento deve ser feito de modo que o contato com a atmosfera seja o menor possível.

A partir dessas informações, conclui-se que o carvão ativado deste trabalho apresentou índices satisfatórios.

#### 4.1.2 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

A Figura 6 apresenta a relação entre o pH inicial e final das soluções contendo o material adsorvente.

Figura 6: Ponto de carga zero do biocarvão ativado da semente de goiaba



FONTE: AUTOR, 2020.

O valor do ponto de carga zero encontrado para o biocarvão ativado da semente de goiaba foi 7,20. Esse resultado corresponde à média aritmética dos valores onde o pH final se manteve constante.

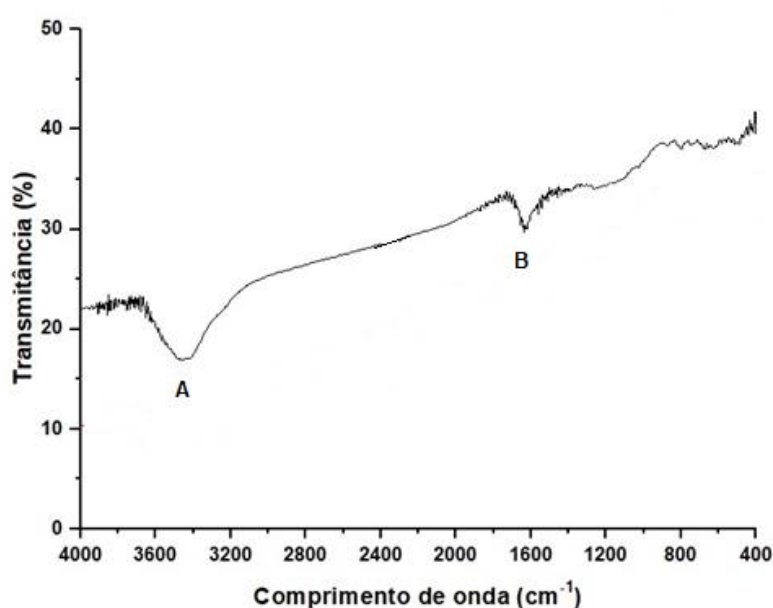
Quando o material adsorvente for colocado em contato com uma solução com um pH abaixo do PCZ, sua superfície será carregada positivamente, e a consequência disso é que o sólido será mais eficaz na remoção de corantes que possuam características aniônicas, devido à necessidade de um balanceamento entre os íons. No entanto, quando a solução contendo o adsorvente tiver um pH maior que o PCZ, a superfície ficará carregada negativamente, e nessa situação, o sólido removerá com maior eficiência materiais catiônicos.

O corante AB-210 usado neste trabalho possui característica aniônica, então é possível afirmar que o biocarvão ativado deverá adsorver maiores quantidades de moléculas quando elas estiverem em soluções com valor de pH inferior a 7,20.

#### 4.1.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 7 apresenta os resultados obtidos a partir da análise do biocarvão ativado por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Figura 7: Espectro de infravermelho do biocarvão ativado da semente de goiaba



FONTE: AUTOR, 2020.

De acordo com o espectro obtido, é possível sugerir a existência de alguns grupos funcionais no biocarvão. O estiramento axial "A" 3400-3600  $\text{cm}^{-1}$ , presente em ambas as situações, indicam a presença de  $-\text{OH}$  (hidroxilas) que podem ser derivadas da presença de compostos fenólicos, ácidos carboxílicos e água. O estiramento "B" em 1750-1500  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença grupos carbonílicos. O Quadro 5 apresenta uma relação entre os grupos funcionais, comprimento de onda e sua classe química.

Quadro 5: Relação entre as regiões de comprimento de onda, grupos funcionais e classe de compostos no biocarvão ativado da semente de goiaba

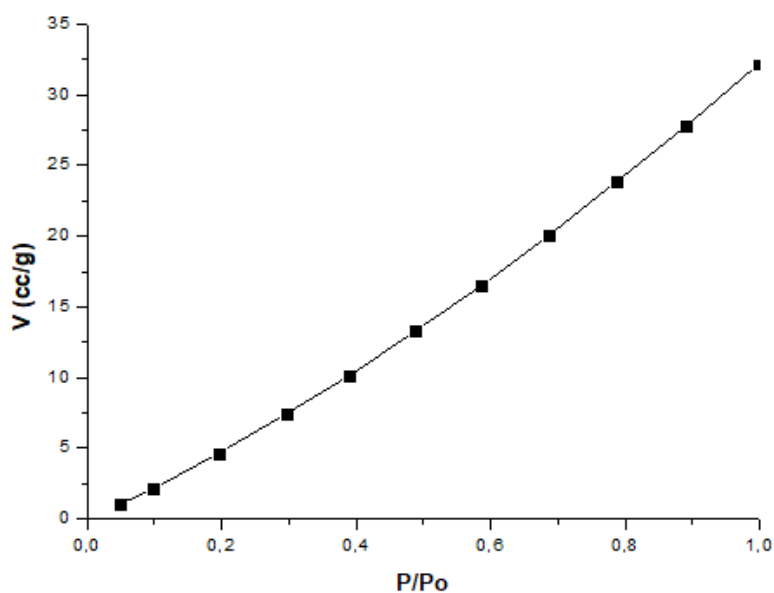
Comprimento de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional	Classe Química
3600-3400	-O-H	Ácidos Carboxílicos, Fenol e Álcool
1750-1500	-C=O	Cetona, Aldeído e Ácido Carboxílico
1750-1735	-O-C=O	Ésteres

FONTE: PAVIA et al., 2010.

#### 4.1.4 ANÁLISE TEXTURAL

A isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> para o biocarvão ativado da semente de goiaba antes da adsorção do corante está apresentada na figura 8.

Figura 8: Isoterma de adsorção de nitrogênio a -196 °C para o biocarvão ativado da semente de goiaba



FONTE: AUTOR, 2020.

Observando a isoterma gerada percebe-se seu formato linear, o que pode ser explicada pela lei de Henry. Nesse tipo de isoterma a quantidade adsorvida é proporcional à pressão parcial em todo processo. A Lei de Henry é muito utilizada para explicar o comportamento do adsorbato em baixas concentrações, além disso, ela afirma que com o aumento sucessivo da concentração as interações entre os sítios ativos e adsorbato aumentam até que ocorra a saturação do meio, deixando a isoterma com formatos mais complexos (DANTAS, 2009).

Após a análise da isoterma foi feita a quantificação da área superficial, volume de poros e diâmetro médio dos poros do biocarvão ativado. A tabela 2 apresenta os resultados obtidos. É importante salientar que a área superficial foi encontrada a partir do modelo de BET, o diâmetro médio dos poros pelo modelo de BJH e volume de poros pelo modelo de DR.

Tabela 2: Caracterização textural do biocarvão ativado da semente de goiaba

Parâmetro	Valores
Área Superficial ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	214,5
Diâmetro médio de Poros (nm)	3,379
Volume de Poros ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	0,127

FONTE: AUTOR, 2020.

Ao se observar o diâmetro médio dos poros conclui-se que o sólido é caracterizado como mesoporoso, uma vez que, de acordo com a classificação imposta por DUBININ (1979), materiais que apresentam diâmetro entre 2 e 50 nm recebem essa denominação. Os dados da tabela 2, também, indicam área superficial de  $214,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  e volume de poros de  $0,127 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ .

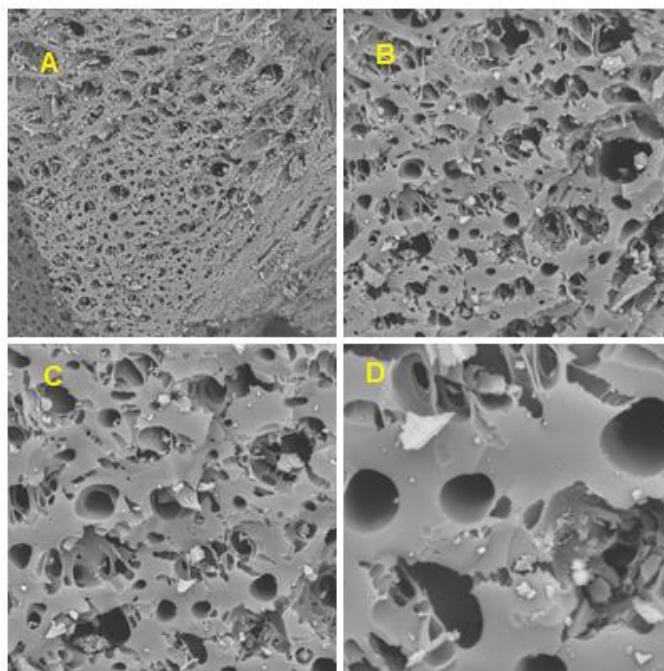
ANISUZZAMAN et al. (2016) ao utilizar carvão de semente de goiaba, encontrou uma área superficial de  $919,4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  após fazer uma ativação química com  $\text{ZnCl}_2$  na razão 1:1. Além disso, foram feitas duas carbonizações: uma a  $300^\circ\text{C}$ , por 1 hora, e outra a  $500^\circ\text{C}$ , por 2 horas, diferenciando do processo utilizado nessa pesquisa. O diâmetro de seus poros atingiu o valor de  $23,68 \text{ \AA}$  e seu volume  $0,2726 \times 10^{-3} \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  o que permite afirmar que os poros

desse material apresentaram tamanhos superiores. Esses resultados demonstram como o reagente e a razão utilizada para exercer uma ativação química pode aumentar ou diminuir a eficiência do processo de ampliação da área superficial e volume dos poros.

#### 4.1.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A figura 9 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do biocarvão ativado da semente de goiaba em diferentes ampliações.

Figura 9: Microscopia obtida por MEV da superfície do biocarvão ativado da semente de goiaba nas seguintes ampliações: (A) 500x; (B) 1500x; (C) 2500x; (D) 7000x



FONTE: AUTOR, 2020.

Pelas imagens obtidas, percebe-se que a estrutura do biocarvão ativado é altamente porosa. Esses poros estão distribuídos de forma desorganizada e possuem diâmetros variados, porém, ao relacionar com a quantificação obtida no analisador de adsorção, vê-se que esses poros possuem diâmetro que os classificam como mesoporoso. Além disso, a estrutura do biocarvão é

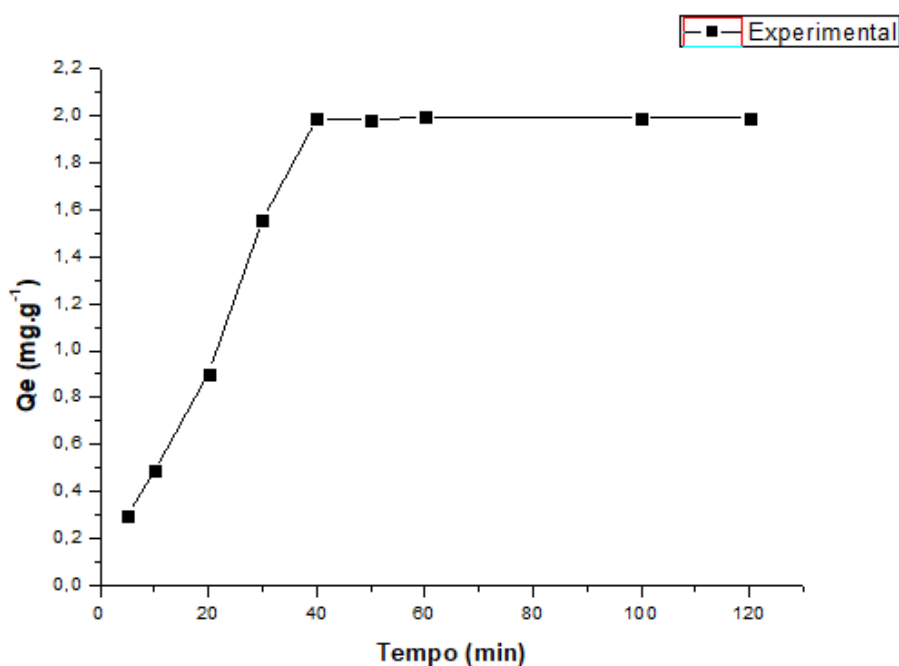


caracterizada pela presença de poros ordenados de forma não linear e com canais em direção ao centro do material.

## 4.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo da cinética de adsorção foi realizado para que fosse possível entender o mecanismo do processo adsorptivo. Os resultados obtidos estão representados no gráfico da figura 10 que representa a quantidade relativa de massa adsorvida em função do tempo.

Figura 10: Cinética de adsorção do corante Acid Black 210 pelo biocarvão ativado da semente de goiaba nas seguintes condições: concentração do corante 30 mg.L<sup>-1</sup> e pH 4



FONTE: AUTOR, 2020.

A partir dos dados experimentais foi observado que após 5 minutos de contato entre o biocarvão e o corante 0,299  $\text{mg.g}^{-1}$  de massa já tinha se fixado ao adsorvente. Depois disso, houve um aumento linear da adsorção do AB-210 ao longo do tempo. Com 40 minutos de contato entre o sólido e o corante a

adsorção atingiu seu estado de equilíbrio, uma vez que a concentração resultante nos tempos seguintes não apresentou variações significativas.

A tabela, a seguir, apresenta o percentual de corante adsorvido ao longo do processo.

Tabela 3: Relação entre o percentual de corante adsorvido com o tempo de contato entre o adsorvente e adsorbato

<b>Tempo (min)</b>	<b>Eficiência de Remoção (%)</b>
<b>5</b>	9,96
<b>10</b>	16,26
<b>20</b>	30,06
<b>30</b>	51,86
<b>40</b>	66,16
<b>50</b>	65,96
<b>60</b>	66,53
<b>100</b>	66,30
<b>120</b>	66,23

FONTE: AUTOR, 2020.

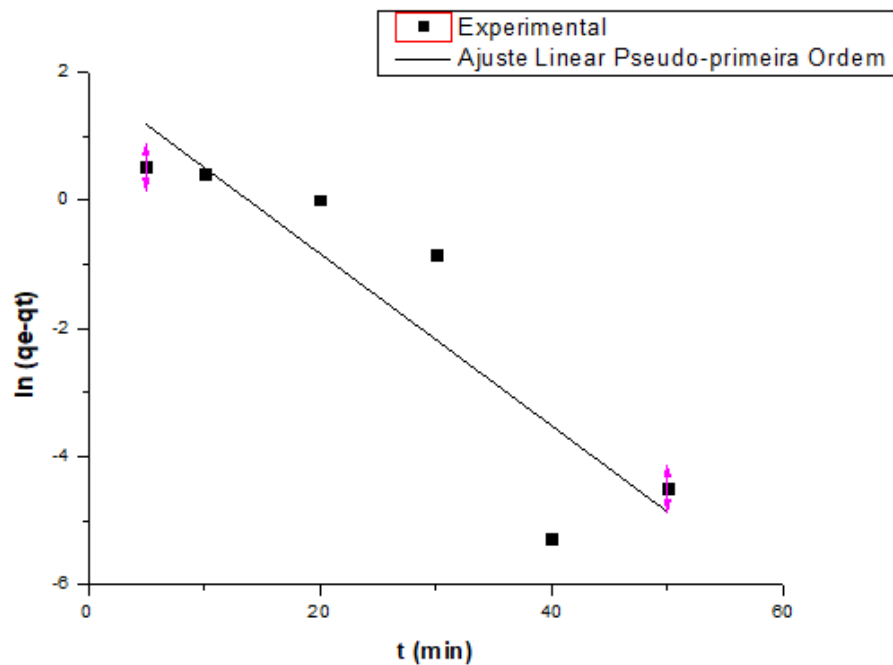
De acordo com os resultados apresentados na tabela 3 foi observado que nos ensaios cinéticos a eficiência adsorativa atingiu um estágio de equilíbrio ao remover entre 65,96 e 66,53% do AB 210, alcançando o maior valor com 60 minutos de contato entre a solução aquosa de corante e o adsorvente. Porém, é importante salientar que esse se aplica somente as condições utilizadas neste procedimento experimental uma vez que a variação de fatores como temperatura de pirólise, granulometria do sólido, pH do meio e concentração do corante tendem a influenciar o potencial de remoção do adsorvente. Essa afirmação pode ser confirmada ao se observar o trabalho desenvolvido por LADEIRA et al. (2016) que ao colocar o carvão da semente de goiaba pirolisado a 440 °C e granulometria de 1,650 mm em contato com o corante azul de metileno na concentração de 110 mg.L<sup>-1</sup> alcançou uma eficiência de remoção de 94,95%.

Os ensaios cinéticos de adsorção usando carvões ativados geralmente são semelhantes, mesmo ocorrendo uma variação dos corantes utilizados. Inicialmente, ocorre a rápida remoção das moléculas, porém, após determinado tempo de contato o processo tende a ficar lento, até que ocorra o equilíbrio dinâmico da adsorção (WANG; ZHU, 2007). Esse equilíbrio pode ser explicado devido à diminuição de sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente ao longo do tempo. Além disso, quando um poro é preenchido com determinada molécula, forças repulsivas começam a predominar no meio, o que contribui para o aumento da resistência no preenchimento dos poros restantes (SCHIMMEL, 2008).

De outro modo, o mecanismo cinético da adsorção de um corante pode ser explicado a partir dos seguintes passos: (1) transferência das moléculas de corante para a superfície externa do adsorvente, (2) difusão do corante para dentro dos poros do adsorvente, (3) adsorção do corante em um sítio ativo na superfície do adsorvente e (4) difusão do corante na parte interna dos poros do adsorvente (WANG; ZHU, 2007). A primeira etapa pode ser influenciada pela concentração do corante e por uma possível agitação do sistema. A segunda etapa já depende da natureza das moléculas dos fluidos (COELHO et al., 2014).

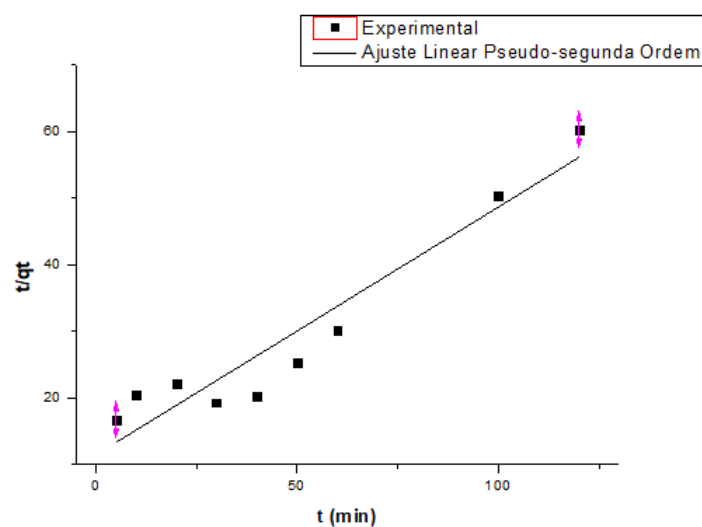
Visando entender o mecanismo cinético os dados experimentais foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula já descritos. As figuras 11, 12 e 13 apresentam os gráficos resultantes desses ajustes.

Figura 11: Ajuste linear para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem na adsorção do corante Acid Black 210 de concentração  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  e pH 4 pelo biocarvão ativado da semente de goiaba



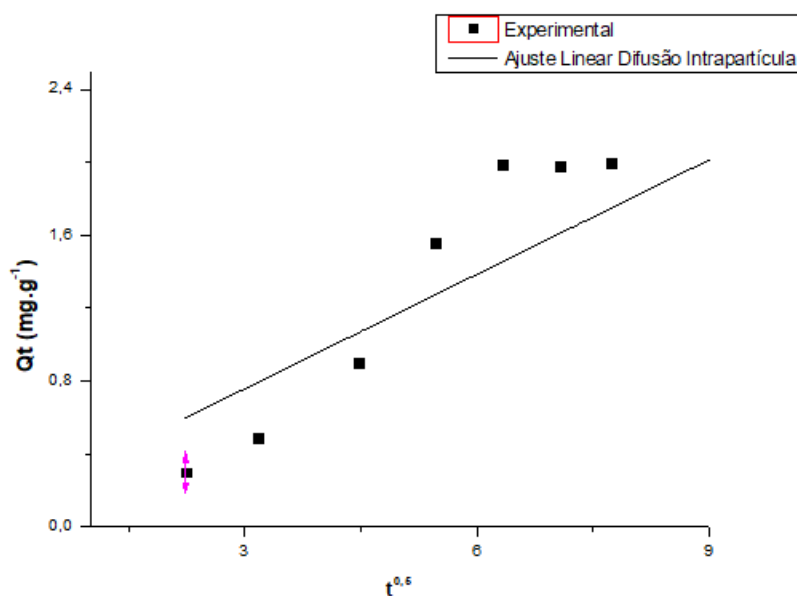
FONTE: AUTOR, 2020.

Figura 12: Ajuste linear para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem na adsorção do corante Acid Black 210 de concentração  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  e pH 4 pelo biocarvão ativado da semente de goiaba



FONTE: AUTOR, 2020.

Figura 13: Ajuste linear para o modelo cinético de difusão intrapartícula na adsorção do corante Acid Black 210 de concentração  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  e pH 4 pelo biocarvão ativado da semente de goiaba



FONTE: AUTOR, 2020.

A partir dos ajustes representados nos gráficos, foi possível calcular os parâmetros estudados em cada modelo, conforme mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Valores referentes aos parâmetros estudados nos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula

Modelo Cinético	Valores
<b>Pseudo-primeira Ordem</b>	
$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,134
$Q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	6,423
$R^2$	0,815
<b>Pseudo-segunda Ordem</b>	
$K_2 \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	0,012
$Q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	2,688
$R^2$	0,916

<b>Difusão Intrapartícula</b>	
$K_{dif} \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-0,5}\text{)}$	0,209
$C \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	0,129
$R^2$	0,748

FONTE: AUTOR, 2020.

Os resultados apresentados na tabela 9, mostram que o modelo de difusão intrapartícula teve o menor coeficiente de determinação (0,7480), sendo assim considerado o que menos representou o comportamento cinético deste trabalho. Essa informação ainda pode ser confirmada devido ao valor encontrado para  $C$  (0,129  $\text{mg.g}^{-1}$ ) ser diferente de zero, o que indica que a reta do gráfico  $q_t$  em função de  $t^{0,5}$  não passa pela origem. Apesar desse mecanismo não pode ser considerado a etapa determinante da velocidade no processo de transferência de massa, os efeitos do processo de difusão intrapartícula e difusão externa ainda tendem a interferir no processo de adsorção.

O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou ao processo de adsorção do corante AB-210, pois apresentou o coeficiente de determinação 0,9160 mais próximo de 1. Esse modelo baseia-se na ideia de que a ocupação dos sítios ativos é proporcional ao quadrado do número de sítios desocupados (POLICARPO, 2015). Além disso, com esse resultado é possível constatar que a adsorção química controla o mecanismo de adsorção (SPINELLI et al., 2005).

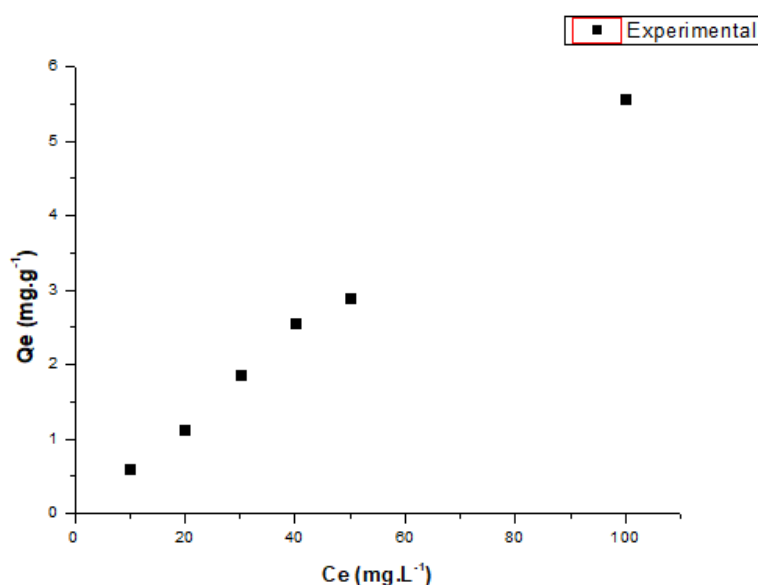
Resultado semelhante foi encontrado por ANISUZZAMAN et al. (2016) que ao trabalhar com a adsorção de fenol clorado, em meio aquoso, a partir do carvão da semente de goiaba ativado com  $\text{ZnCl}_2$ , identificou o modelo cinético de pseudo-segunda ordem como o que mais se ajustou aos seus resultados. Ao estudar a adsorção do corante Acid Black 210 em esferas de Césio, HU et al. (2017) constatou que o modelo de pseudo-segunda ordem, também, era o que melhor se aplicava aos seus resultados uma vez que apresentou um coeficiente de determinação  $R^2$  igual a 0,999.

Atingido o tempo de equilíbrio cinético de 40 minutos, para a concentração de  $30 \text{ mg.L}^{-1}$ , as análises seguiu com a construção das isotermas de adsorção.

### 4.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O estudo das isotermas de adsorção propicia entender a eficiência de um determinado adsorvente com base nos dados de equilíbrio. Essa informação é essencial para a compreensão de como alguns fatores podem influenciar diretamente a adsorção de moléculas de corantes. A Figura 14 apresenta o gráfico elaborado a partir dos dados experimentais deste trabalho.

Figura 14: Isoterma derivada da adsorção do corante Acid Black 210 pelo biocarvão ativado da semente de goiaba

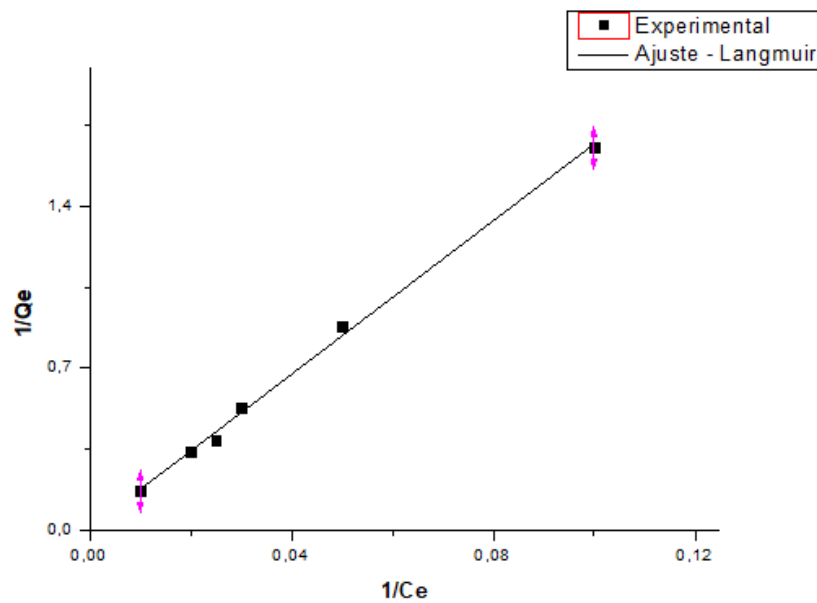


FONTE: AUTOR, 2020.

Percebe-se que a isoterma originada apresenta um comportamento linear, o que significa que a massa de adsorbato retida por unidade de massa é proporcional à concentração do adsorbato na fase líquida, no equilíbrio. Para que fosse possível entender o processo de adsorção os resultados experimentais derivados dessa isoterma foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich descritos no item 1.6 deste trabalho.

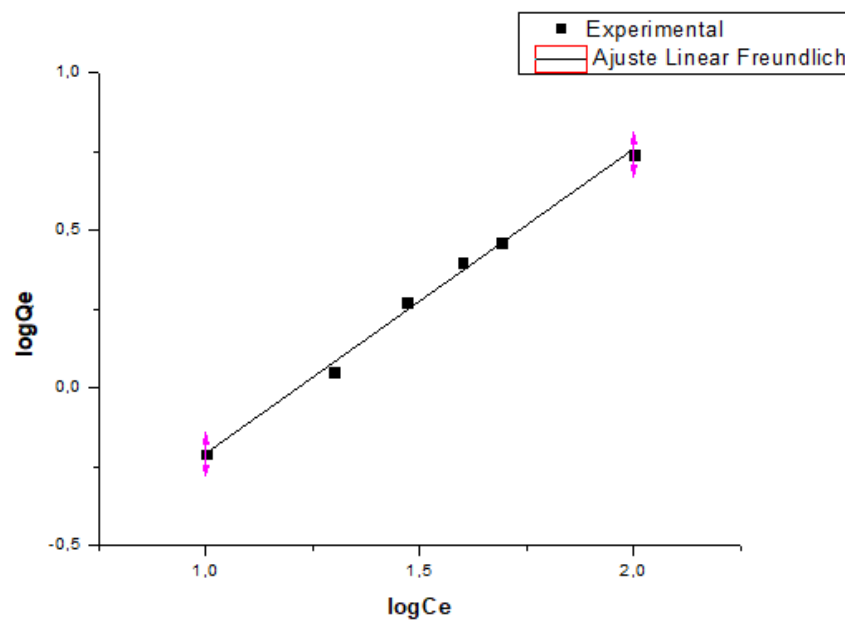
As Figuras 15 e 16 exibem os ajustes dos dados encontrados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, linearizados, respectivamente.

Figura 15: Ajuste Linear da adsorção do corante Acid Black 210 ao modelo de Langmuir



FONTE: AUTOR, 2020.

Figura 16: Ajuste Linear da adsorção do corante Acid Black 210 ao modelo de Freundlich



FONTE: AUTOR, 2020.



Com isso foi possível quantificar os parâmetros dos respectivos modelos, cujos resultados estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5: Valores dos parâmetros da aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção do corante Acid Black 210 pelo biocarvão ativado da semente de goiaba

Material	Langmuir			Freundlich		
Biocarvão Ativado	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$Q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$1/n$	$R^2$
	1503,75	0,060	0,997	3,230	0,967	0,995

FONTE: AUTOR, 2020.

Ao comparar o coeficiente de determinação dos dois modelos é possível constatar que o modelo de Langmuir ( $R^2 = 0,997$ ) apresentou um melhor ajuste aos resultados experimentais. Com isso, é possível tirar algumas conclusões: (1) A adsorção ocorre em monocamadas; (2) A adsorção é reversível; (3) As moléculas adsorvidas interagem somente com o sítio ativo e não entre si (LANGMUIR, 1918). De acordo com a literatura altos valores de  $Q_{max}$  são característicos de materiais adsorventes que conseguem adsorver espécies em baixas concentrações (ANDIA, 2009).

O modelo de Langmuir permite determinar através da equação 6 o fator de separação ( $R_L$ ). Esse parâmetro é responsável por indicar se o processo de adsorção foi favorável ou não. Valor de  $R_L$  maior que 1 indica que a adsorção é desfavorável, porém, se esse valor for entre 0 a 1 a adsorção é favorável para esse material. Após o uso da expressão matemática foi encontrado um valor de  $R_L$  0,166, o que permite constatar que a adsorção do AB-210 por esse material adsorvente foi favorável.

Outro parâmetro capaz de indicar se a adsorção é favorável ou não se encontra no estudo do modelo isotérmico de Freundlich. Valores de  $1/n$  entre 0 e 1 caracteriza o processo como favorável. Por outro lado, caso seu valor seja maior que 1, o processo será desfavorável. De acordo com a Tabela 13, o valor

encontrado para  $1/n$  foi de 0,967, indicando a boa capacidade de adsorção do adsorvente em relação ao corante Acid Black 210.

Quando o carvão de semente de goiaba ativado quimicamente com  $ZnCl_2$  foi usado para adsorver cobre, verificou-se que o modelo isotérmico de Langmuir apresentou o melhor valor de  $R^2$  e um  $Q_{max} = 1,230$  (ROCHA et al., 2006). LADEIRA et al. (2016) ao estudar a adsorção do corante Azul de Metileno pelo carvão de semente de goiaba ativado encontrou resultado semelhante ao deste trabalho, já que o modelo de Langmuir foi o que mais se ajustou ao seu estudo, corroborando os resultados do presente trabalho.

Ao analisar os trabalhos existentes na literatura em que o AB-210 é o adsorbato em comum, porém utilizando outros materiais adsorvente o modelo isotérmico de Langmuir continua sendo o predominante. No quadro 6 estão descritos esses resultados.

Quadro 6: Comparação entre os modelos de isothermas encontrados na adsorção do corante Acid Black 210 por diferentes adsorventes

<b>Adsorvente</b>	<b>Adsorbato</b>	<b>Isoterma</b>	<b>Referência</b>
Nanopartículas de Óxido de Zinco	AB-210	Langmuir	KHOSHHEBAB; SOUHANI, 2018
Composto magnético de $Fe_3O_4/CeO_2$	AB-210	Langmuir	GAO et al., 2018
Resíduos de couro de Barbear	AB-210	Langmuir	MANERA et al., 2018
Biocarvão Ativado	AB-210	Langmuir	ODY, 2014

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi estudada a adsorção do corante Acid Black 210 pelo carvão ativado de semente de goiaba, em meio aquoso, em batelada. Também foram realizados a caracterização do adsorvente, o estudo cinético de remoção do corante e os ajustes dos resultados de equilíbrio a modelos clássicos de isotermas a fim de verificar o comportamento do processo de adsorção.

O biocarvão ativado apresentou teor de umidade de 1,02%, resultado altamente satisfatório quando comparado a outros trabalhos da literatura. O ponto de carga zero (PCZ) para o mesmo sólido foi de 7,20 e, como o corante utilizado neste trabalho é aniônico, a adsorção ocorrerá com maior eficiência em valores de pH inferiores ao PCZ.

As bandas de FTIR permitiriam verificar que o adsorvente continha a presença de hidroxilas típicas da região de comprimento de onda  $3600\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  e carbonilas provenientes da região  $1750\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ .

A área superficial obtida para o biocarvão de semente de goiaba ativado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , pelo método BET, foi de  $214,5\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . O diâmetro médio dos poros foi de  $33,79\text{ Å}$ , o que caracteriza o material adsorvente como mesoporoso. Além disso, a isoterma de  $\text{N}_2$  obtida a  $-196\text{ °C}$  apresentou um formato linear, ou seja, a quantidade de moléculas adsorvidas é proporcional ao número de sítios ativos.

A partir dos ensaios cinéticos o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos resultados deste trabalho, pois apresentou o maior coeficiente de determinação ( $R^2=0,916$ ) quando comparado aos demais modelos. Isso leva a concluir que o processo é regido por uma adsorção química. Após 40 minutos de contato entre o adsorvente e o adsorbato o meio entrou em equilíbrio, uma vez que nos minutos seguintes a concentração resultante não apresentou variações significativas.

O estudo do equilíbrio mostrou que a isoterma de adsorção segue o modelo isotérmico de Langmuir. A partir daí foi possível afirmar que a adsorção ocorre com a formação de monocamadas, é reversível e as moléculas adsorvidas interagem somente com o sítio ativo e não entre si. Pela análise do fator de separação ( $R_L$ ), constatou-se que o processo de adsorção foi favorável, pois apresentou valor igual a 0,166. Para que uma adsorção seja desfavorável o  $R_L$  deve apresentar valor maior que 1.

Conclui-se que a utilização do biocarvão ativado de semente de goiaba ativado apresentou resultados promissores para a adsorção do corante Acid Black 210. Apesar da eficiência do processo adsorptivo ter sido de apenas 66,53% modificações no procedimento experimental podem provocar um aumento da capacidade de remoção desse corante.

## **6 PERSPECTIVAS DO TRABALHO**

Com base nos resultados obtidos nesta pesquisa em relação à adsorção do corante Acid Black 210 pelo biocarvão ativado propõem-se algumas sugestões de trabalhos futuros.

- Alteração do processo de ativação química e física, para que seja possível obter maior área superficial e maior volume de poros;
- Analisar, a partir de um planejamento fatorial, como temperatura, granulometria, pH, concentração do corante e massa do adsorvente influenciam no processo de adsorção;
- Avaliar a capacidade de adsorção em efluentes reais de curtume;
- Realizar testes de adsorção em coluna de carvão ativado de leito fixo a fim de verificar como o diâmetro da partícula influencia no processo adsorptivo;

- Verificar a viabilidade econômica da produção de biocarvão ativado a partir de semente de goiaba, em escala industrial;
- Estudar a eficiência da regeneração desse biocarvão ativado e seu ciclo de reutilização.

## 7 REFERÊNCIAS

ABRAHART, E. N. Dyes and their intermediates. Pergaman Press. London. 1968.

ABRAHART, E. N. Dyes and their intermediates. Edward Arnold Ltd. London. 1977.

AHMED, M. J.; DHEDANB, S. K. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluidphaseequilibria*. v. 317. p. 9-14. 2012.

AL-BALUSHI, K.; REVANURU, S.; SAJJALA, S. R. Preparation of activated carbon from date seeds and evaluation of its applications. Conference: Intentional conference on civil, disaster management and environmental Sciences. Indonesia. February, 2017.

AL-RUBAIE, L. A. R.; MHESSN, R. J. Synthesis and characterization of azo dye para red and new derivatives. *E-journal of Chemistry*. v. 9. n. 1. p. 465-473. Cairo. 2012.

ANDIA, J. P. M. Remoção de Boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção. 2009. 138f. Tese (Doutorado). Pontifícia universidade católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

ANISUZZAMAN, S. M.; JOSEPH, C. G.; KRISHNAIAH, D.; BONO, A.; SUALI, E.; ABANG, S.; FAI, L. M. Removal of chlorinated phenol from aqueous media

by guava seed (*Psidium guajava*) tailored activated carbon. Water Resources and Industry. v. 16. p. 29-36. Malaysia. 2016.

ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. Journal Hazard Mater. v. 92. p. 263-274. 2002.

ANNADURAI, G.; LING, L. Y.; LEE, J. F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. Journal of Hazardous Materials. v. 152. n. 1. p. 337-346. 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA - ABIQUIM. História. Brasília. Disponível em :<[http://www.abiquim.org.br/corantes/cor\\_historia.asp](http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_historia.asp)>. Acessado em: 09 de Novembro de 2018.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. Journal Colloid and Interface Science. v. 276. n. 1. p. 47-52. 2004.

BACCAR, R.; BLÁNQUEZ, P.; BOUZID, J.; FEKI, M.; ATTIYA, H.; SARRÀ, M. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of a tannery dye onto an activated carbon prepared from agricultural by-products. Fuel Processing Technology. v. 106. p. 408-415. 2013.

BAFANA, A.; DEVI, S.; CHAKRABARTI, T. Azo dyes: past, present and the future. Environmental Reviews. v. 19. p. 350-370. Ottawa. 2011.

BEAKOU, B. H.; HASSANI, K. E.; HOUSSAINI, M. A.; BELBAHLOUL, M.; OUKANI, E.; ANOUAR, A. Novel activated carbon from *Manihot esculenta* crantz for removal of methylene blue. Sustainable Environment Research. v. 27. p. 215-222. 2017.

BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society. v. 60. p. 309. 1938.

BURKINSHAW, S. M. Physico-chemical aspects of textile coloration. Wiley. New Jersey. 2015.

CARDOSO, F. N. Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos. 2012. 120 f. Tese (Doutorado) – Programa de pós-graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

CESILA, C. A. Avaliação do potencial mutagênico de corantes têxteis por meio de ensaio de micronúcleo. 2015. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de ciências farmacêuticas de Ribeirão Preto. Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto.

CIMM – CENTRO DE INFORMAÇÃO METAL MECÂNICA. Efluentes Industriais. Disponível em: <[https://www.cimm.com.br/portal/material\\_didatico/3669-efluentesindustriais#.XE4NGIxKJIU](https://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/3669-efluentesindustriais#.XE4NGIxKJIU)>. Acessado em: 27 de Janeiro de 2019.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 2003. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

COELHO, G. F.; JÚNIOR, A. C. G.; SOUSA, R. F. B. D.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. Use of adsorption techniques utilizing agroindustrial waste in the removal of contaminants in Waters. Journal of Agronomic Sciences. v. 3. p. 291-317. 2014.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resoluções. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiano.cfm?codlegitipo=3>>. Acessado em 21 de Junho de 2019.

CORREIA, V. M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S. Characterization of textile wastewaters – a review. *Environmental Technology*. v. 15. n. 10. p. 917-929. London. 1994.

DABROWSKI, A. Adsorption: from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*. v. 93. n. 1. Elsevier Science. p.135-224. 2001.

DANTAS, T. L. P. Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão. 2009. 172 f. Tese (Doutorado) – Programa de pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

DO, D. D. Adsorption analysis: equilibria and kinetics. Imperial College Press. London. 1998.

DUBININ, M. M. Adsorption equations for active carbons with in homogeneous microporous structures. *Carbon*. v. 17. p. 505-506. 1979.

ELBANNA, K.; SARHAN, O. M.; KHIDER, M.; ELMOGY, M.; ABULREESH, H. H.; SHAABAN, M. R. Microbiological, histological, and biochemical evidence for the adverse effects of food azo dyes on rats. *Journal of Food and Drug Analysis*. v. 25. p. 667-680. Taiwan. 2017.

EL-NAAS, M. H.; ALHAIJA, M. A. Modeling of Adsorption Processes. *Mathematical Modelling*. p. 579-560. 2013.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. *Environmental Chemistry Letters*. v. 7. p. 79-84. 2009.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. *Journal Physical Chemistry*. v. 57. p. 385-470. 1906.



GAO, S.; ZHANG, W.; ZHOU, H.; CHEN, D. Magnetic composite  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  for adsorption of azo dye. *Journal of Rare Earths*. v. 36. p. 986-993. 2018.

HARO, N. K. Remoção de bisfenol-A por adsorção. 2013. 134 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*. v. 34. n. 5. p. 451-456. 1999.

HU, J.; DENG, W.; CHEN, D. Ceria hollow spheres as an adsorbent for efficient removal of acid dye. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. v. 5. p. 3570-3582. 2017.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER - IARC. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. v. 99, p. 9–38. 2010.

KHOSHESAB, Z. M.; SOUHANI, S. Adsorptive removal of reactive dyes from aqueous solution using zinc oxide nanoparticles. *Journal of the Chinese Chemical Society*. v. 65. p. 1482-1490. 2018.

LADEIRA, B. C.; SANDI, L. U.; PUGET, F. P. Avaliação da produção de carvão ativado a partir da semente de goiaba utilizando delineamento composto central rotacional. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Fortaleza. 2016.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*. v. 40. 1916.

LÁSZLÓ, K. Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated Carbons with different surface chemistry. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*. v. 265. p. 32-39. 2005.

LESSA, M. O. Avaliação da capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub> em zeólita 13X com gases sintéticos e originados da pirólise do lodo de esgoto. 2012. 102 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

LIMA, V. B. Remoção do ácido mefenâmico em solução aquosa com carvão ativado em pó e via oxidação com cloro. 2014. 100 f. Dissertação (mestrado) – Programa de pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho. Faculdade de Engenharia de Bauru. Bauru.

MANERA, C.; TONELLO, A. P.; PERONDI, D.; GODINHO, M. Adsorption of leather dyes on activated carbon from leather shaving wastes: kinetics, equilibrium and thermodynamics studies. Journal Environmental Technology. p. 1-13. 2018.

MARTINS, G. B. C.; SUCUPIRA, R. R.; SUAREZ, P. A. Z. A Química e as Cores. Revista virtual de Química. v. 7. p. 1508-1534. 2015.

MEZZARI, I. A. Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

NASCIMENTO, J. D. S. Caracterização e melhoramento de bio-óleo proveniente de semente de goiaba – *Psidium guajava* L. 2016. 126 f. Tese (Doutorado) - Pós-graduação em Biotecnologia. Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão.

NASCIMENTO, R. F. D.; LIMA, A. C. A. D.; VIDAL, C. B.; MELO, D. D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza. Ed 1. Imprensa Universitária: Universidade Federal do Ceará. 2014.

O ECO – DICIONÁRIO AMBIENTAL. O que é o CONAMA. Disponível em: <  
<https://www.oeco.org.br/dicionario-ambiental/27961-o-que-e-o-conama/>>.

Acessado em 21 de Junho de 2019.

ODY, D. A. Remoção de corantes têxteis de efluentes por adsorção com carvão ativado. 2014. 38 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

O'NEILL, C.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D. L.; LOURENÇO, N. D.; PINHEIRO, H. M.; DELÉE, W. Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*. v. 74. n.11. p. 1009-1018. Oxford. 1999.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introdução à Espectroscopia. Cengage Learning. 2010.

PEREIRA, L.; ALVES, M. Dyes-Environmental Impact and Remediation. *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*. p. 111–162. 2012.

POLICARPO, L. M. Estudo de equilíbrio e cinética da biossorção de cobre (II) por *Rhizopus microsporus*. 2015. 96 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*. v. 10. n. 5. p. 716-724. 2009.

ROCHA, W. D. D.; LUZ, J. A. M. D.; LENA, J. C. D.; BRUNA-ROMERO, O. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba. *Revista escola de Minas*. v. 59. n. 4. p. 409-414. 2006.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. New York. 1984.

SANTOS, M. R. Produção de caracterização de bio-óleo a partir de resíduo agroindustrial de semente de mangaba. 2014. 83 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Sergipe. São Cristovão.

SCHIMMEL, D. Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial. 2008. 99 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo.

SHAH, K. Biodegradation of azo dye compounds. Journal of biochemistry and biotechnology. v. 1. n. 2. p. 5-13. 2014.

SILVA, J. Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos. 2009. 204 f. Tese (Doutorado). Universidade federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

SOPHIED. New sustainable bioprocess for the European colour industry. 2004.

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; KIMURA, I. Y. Kinetics and equilibrium of adsorption of oxyanions Cr (VI), Mo (VI) and Se (VI) by quaternary ammonium chitosan salt. Polímeros. v. 15. n. 03. 2005.

TABAK, A.; BALTAS, N.; AFSIN, B.; EMIRIK, M.; CAGLAR, B.; EREN, E.; Adsorption of reactive red 120 from aqueous solutions by cetyl pyridinium-bentonite. Journal of Chemical Technology & Biotechnology. v. 85. p. 1199-1207. 2010.

TOLEDO, B. I.; GARCIA, M. A. F.; UTRILLA, J. R.; CASTILLA, C. M.; FERNÁNDEZ, F. J. V.; Bisphenol a removal from water by activated carbon,

Effects of carbon characteristics and solution chemistry. *Environmental Science Technology*. v. 39. n. 16. p. 6246-6250. 2005.

TUNÇ, S.; GURKAN, T.; DUMAN, O. On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of AcidRed.66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process. *Chemical Engineering Journal*. v. 181. p. 431-442, 2012.

VIEIRA, A. C. Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas. 2012. 72 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de pós-graduação em Energia na Agricultura. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel.

WANG, S.; ZHU, Z. H. Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. *Dyes and Pigments*. v. 75. p. 306-314. 2007.

ZHRIM, A. Y.; TIZAOUI, C.; HILAL, N. Evaluation of several commercial synthetic polymers as flocculant aids for removal of highly concentrated C. I. Acid Black 210 dye. *Journal of Hazardous Materials*. v. 182. p. 624-630. 2010.

ZHOU, L.; MING, L.; SUN, Y.; ZHOU, Y. Effect of moisture in microporous activated carbon on the adsorption of methane. *Carbon*. v. 39. p. 773-776. 2001.

ZOLLINGER, H. *Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*. Wiley – VCH. Ed. 2. 1991.

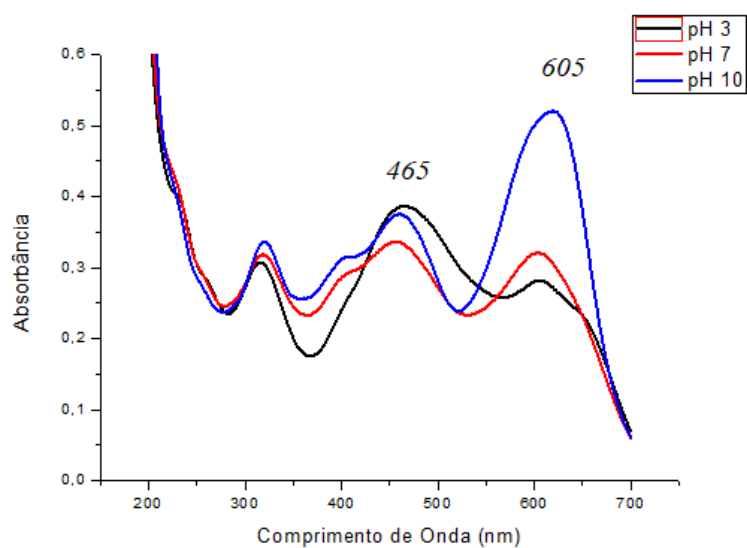
## 8 APÊNDICES

Tabela 6: Resultados obtidos na determinação do ponto de carga zero (PCZ) do biocarvão ativado da semente de goiaba

pH inicial	pH final	$\Delta$ pH
1,04	1,06	0,02
2,01	1,98	-0,03
3,03	3,07	0,04
4,00	6,11	2,11
5,02	7,98	2,96
6,04	7,61	1,57
7,03	7,22	0,19
8,02	6,99	-1,03
9,07	6,91	-2,16
10,12	7,28	-2,84
11,18	8,88	-2,30
12,21	9,01	-3,20

FONTE: AUTOR, 2020.

Figura 17: Espectro da solução aquosa do corante AB-210 com concentração de 30 mg.L<sup>-1</sup>, em diferentes condições de pH



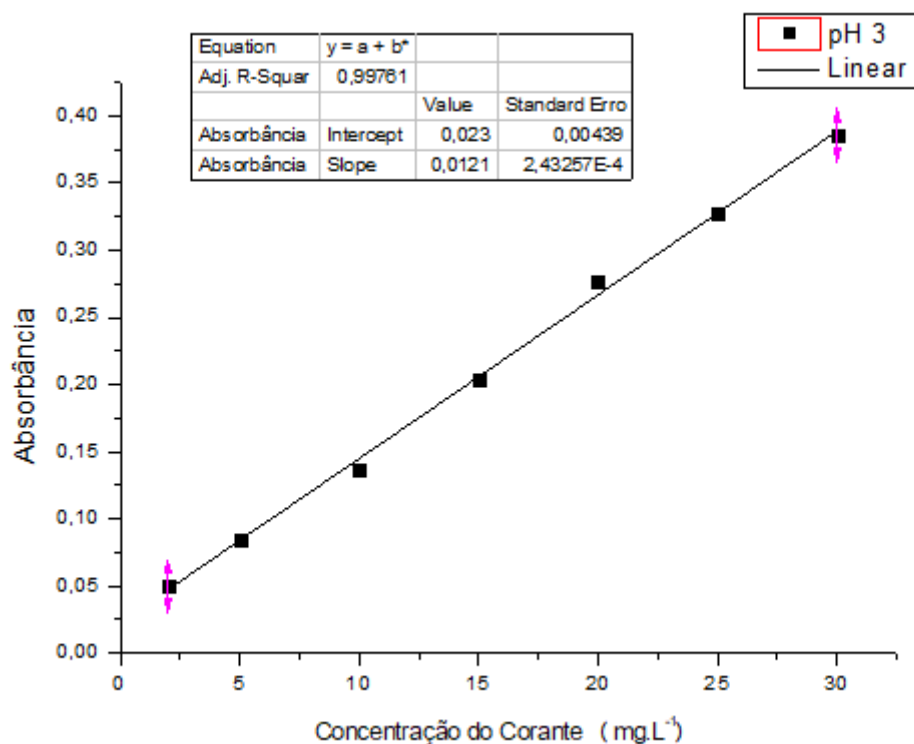
FONTE: AUTOR, 2020.

Tabela 7: Resultados obtidos para a construção das curvas analíticas em diferentes valores de pH

Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )	Absorbância		
	pH 3	pH 7	pH 10
2	0,050	0,034	0,034
5	0,085	0,064	0,083
10	0,137	0,117	0,175
15	0,203	0,158	0,253
20	0,277	0,226	0,339
25	0,327	0,277	0,426
30	0,386	0,332	0,508

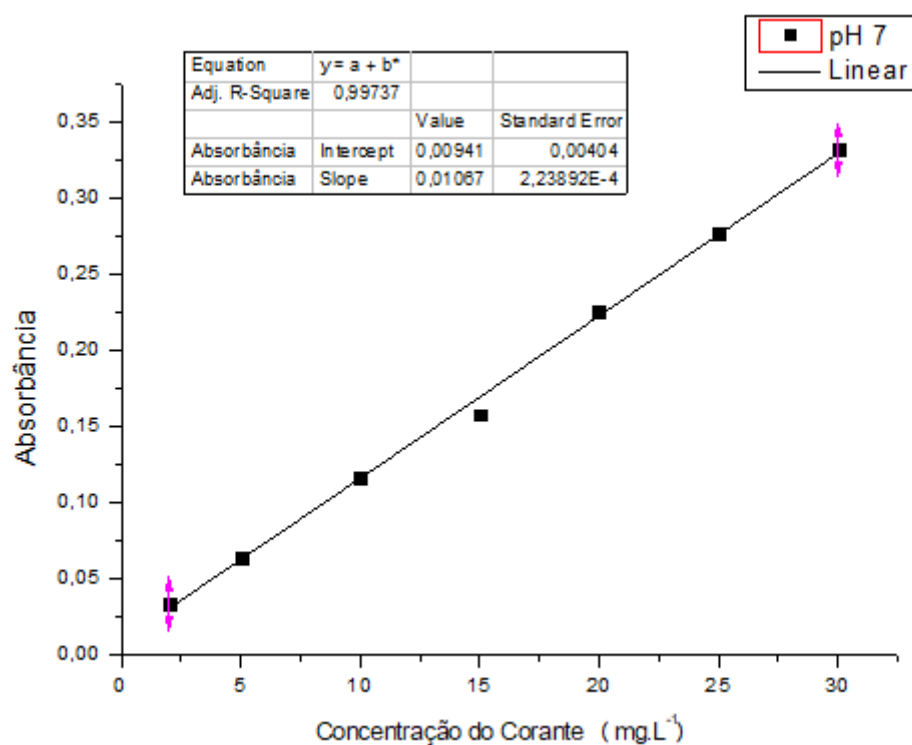
FONTE: AUTOR, 2020.

Figura 18: Curva analítica para o corante AB-210 em pH 3



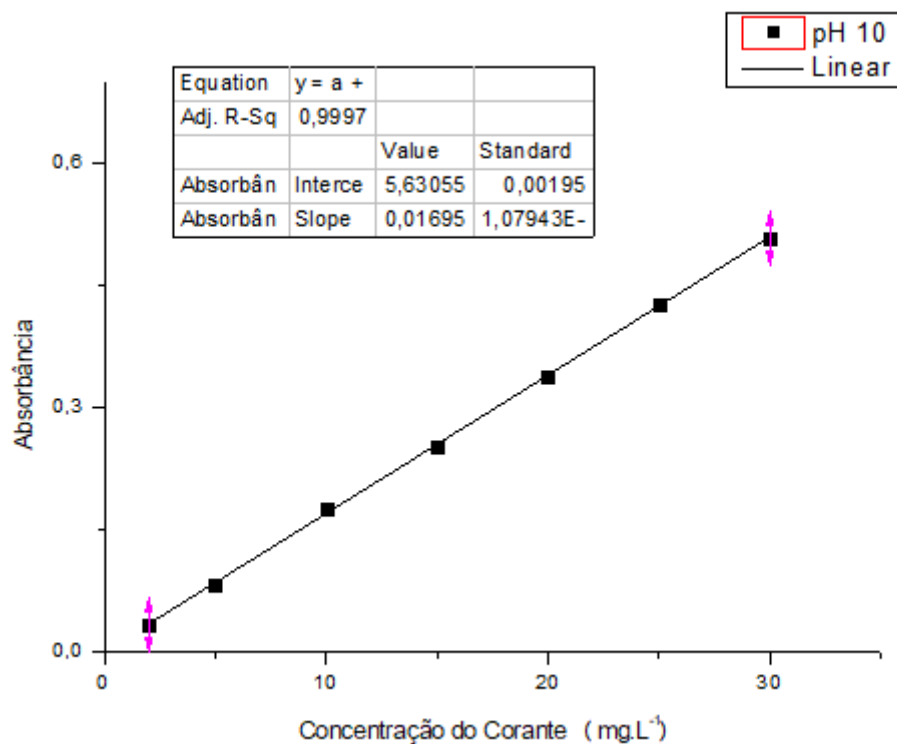
FONTE: AUTOR, 2020.

Figura 19: Curva analítica para o corante AB-210 em pH 7



FONTE: AUTOR, 2020.

Figura 20: Curva analítica para o corante em pH 10



FONTE: AUTOR, 2020.